PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

C. Weiß und H. Westmeyer, Eine einfache Anordnung zur Erzeugung von Neutronen. S. 461.

L. G. Sillén, Zur Theorie der Diffusionspotentiale. Stationäre Diffusion und Henderson-Verteilung. S. 466.

J. Beck, Konstruktion einer 10-kW-Drehanoden-Röntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen. S. 474.

A. Klemm, Die Dämpfung von Kapillarwellen. S. 483.

G. Mönch, Über die optische Durchlässigkeit des Selens im Zusammenhang mit der lichtelektrischen Leitung. S. 487.

W. Kolhörster, Registrierungen gekoppelter Höhenstrahlen. S. 488.

Besprechungen:

Blätter für Geschichte der Technik. 4. Heft von L. Erhard. 5. Heft von K. Holey. S. 490.

P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. S. 491.

A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik. S. 491.

O. Haupt unter Mitarbeit von G. Aumann, Differential- und Integralrechnung. S. 491.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie V. S. 492.

V. Volterra, Conférences sur quelques questions de Mécanique et de Physique mathématique. S. 492.

Nachrichten. S. 492.

ABHANDLUNGEN

Eine einfache Anordnung zur Erzeugung von Neutronen

Von Carlfriedrich Weiß und Hans Westmeyer

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Unter den durch künstlich beschleunigte Partikel hervorgerufenen Kernreaktionen, die praktischerweise bei Neutronenquellen hoher Intensität zugrunde gelegt werden, kommt der Reaktion

$$ {}^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n \qquad (1) $$

eine besondere Bedeutung zu. Dieser Prozeß setzt bereits bei relativ sehr kleinen Deuteronenenergien mit erheblicher Ausbeute ein[1]). Bei großen Energien dieser Partikel — etwa ab 0,5 MeV — ergeben allerdings *Li*- und *Be*-Schichten höhere Ausbeuten als solche, die schweren Wasserstoff enthalten. Deshalb ist die Verwendung der Reaktion (1) immer dann angebracht, wenn hohe Beschleunigungsspannungen nicht zur Verfügung stehen. Da uns größere Mittel fehlten, außerdem auch aus räumlichen Gründen die Installation einer höheren Spannung als 70 kV nicht möglich war, haben wir uns die Aufgabe gestellt, eine kleine Anordnung unter Verwendung der Reaktion (1) mit möglichst großer Leistungsfähigkeit zu entwickeln. Das läuft darauf hinaus, eine Ionenquelle herzustellen, die einen möglichst hohen und konstanten Ionenstrom liefert. Die nachstehend beschriebene Anlage, deren Neutronenproduktion im Dauerbetrieb maximal der von 1 g ($Rn + Be$) äquivalent ist, kostet übrigens einschließlich des gesamten Zubehörs wie Pumpen, Motoren usf. nur rund 2000 Mark; sie beansprucht insgesamt 2×2 m² Fläche, bei 2,50 m Höhe.

Die Ionenquelle

Allgemeines. Die in der Anlage verwendete Ionenquelle ist ein Niederspannungsbogen mit Glühkathode. Konstruktionen ähnlicher Art sind bereits angegeben worden[1]). Der Nachteil dieser Bogenanordnungen ist, daß sie im allgemeinen große Austrittsöffnungen aus dem Bogenraum erfordern (Durchmesser 4–10 mm), wenn man hohe Stromstärken im Ionenstrahl wünscht. Da die Ionen im Vakuum beschleunigt werden müssen, braucht man zusätzliche enge Blenden im Strahlengang, auf die man die Ionen elektrisch konzentrieren muß. Die Stärken der effektiven Ionenströme sind mäßig. Die Kapillarbögen, die in neuerer Zeit vielfach als Ionenquellen verwendet werden, ergeben hohe Ionenströme, erfordern aber ein kompliziertes System von Ionenlinsen

1) Es ist Burhop gelungen, die Umwandlung bei einer Energie der Deuteronen von nur 8000 eV nachzuweisen; vgl. E. Burhop, Proc. Camb. Phil. Soc. **32**, 643, 1936.

1) H. Crane, C. Lauritsen und A. Soltan, Phys. Rev. **45**, 507, 1934; E. Lamar und O. Luhr, Phys. Rev. **46**, 87, 1934; R. Fowler und G. Gibson, Phys. Rev. **46**, 1075, 1934; M. Tuve, L. Hafstad und O. Dahl, Phys. Rev. **48**, 315, 1935.

mit zum Teil recht hohen Spannungen[1]). Die von uns benutzte Konstruktion des Bogens benötigt eine Austrittsöffnung von nur 2 mm Durchmesser; das wird ermöglicht durch eine starke Zusammenschnürung des Bogens in der Richtung der Austrittsöffnung. Durch die hohe Raumladung gelangt ein Teil der Ionen nicht zur Anode und wird vom Gasstrom mitgenommen. Die austretenden Ionen werden nicht mehr durch Hilfselektroden konzentriert, sondern gelangen sofort in den Beschleunigungsraum. Der Druck zwischen den Beschleunigungselektroden läßt sich allerdings bei Verwendung einer normalen dreistufigen Quecksilberpumpe nicht unter $8 \cdot 10^{-4}$ mm senken. In genügend gereinigter Apparatur unterbleiben jedoch Überschläge bei der niedrigen Beschleunigungsspannung von 70 kV. Die Konzentration des Strahls erfolgt durch die Beschleunigungsspannung selbst.

Die Ionen einer solchen Quelle bestehen aus Atom- und Molekülionen; der Deuteronenanteil hängt vom Druck und von der Bogenspannung ab und hat bei bestimmten Werten dieser Parameter ein Optimum (siehe weiter unten). Der optimale Druckbereich liegt nun bei 3 bis $5 \cdot 10^{-2}$ mm. Bei derartig niedrigem Druck ist die Spannung, die nötig ist, um Bogenentladung zu erzielen, so hoch, daß die Oxydkathode schnell zerstört werden würde. Deshalb wurde der Bogen

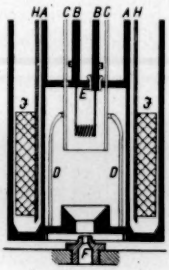


Abb. 1. Die Ionenquelle.

in einem genügend starken Magnetfeld (bis 500 Oerstedt) angeordnet, wodurch die Bogenspannung so ermäßigt wird, daß die Kathode im Dauerbetrieb nicht gefährdet ist. Das Magnetfeld, zusammen mit der besonderen Form der Anode, bewirkt außerdem die erwähnte Zusammenschnürung des Bogens.

1) M. Tuve, L. Hafstad und O. Dahl, Phys. Rev. (2), **48**, 241, 1935; W. Zinn, Phys. Rev. (2), **52**, 655, 1937; W. Zinn und S. Seely, Phys. Rev. (2), **52**, 919, 1937.

Details der Bogenanordnung. Abb. 1 zeigt im Schnitt die unter vielen Versuchsformen gewählte Anordnung. *A* ist ein von durchströmendem Wasser intensiv gekühltes doppelwandiges Kupferrohr von 33 mm Innendurchmesser, das an seinem unteren Ende ein durch Sprengring befestigtes Kupferverschlußstück enthält. Dieser aus einem Stück bestehende Verschlußteil ist am Rande als 2 mm dicke Scheibe ausgebildet, die in der Mitte einen massiven Kupferzylinder von 7 mm Höhe und 20 mm Außendurchmesser trägt, der innen konisch ausgebohrt ist. Das Innere dieses Trichters, dessen unterer zylindrischer Teil 2 mm Höhe und 9 mm Durchmesser hat, ist die Anode. In 27 mm Abstand vom oberen Rand des Konus befindet sich eine Glühkathode, die von Kupferstäben *B* gehalten ist, und die sich in einem Quarzrohr *C* befindet, dessen unterer Rand vom Kupferkonus 20 mm entfernt ist. Eine Glashaube *D* umschließt den Kupferkonus und das Quarzrohr. Ein Kupferteller *E*, durch den eine der beiden Zuführungselektroden isoliert hindurchgeführt ist, schließt den Bogenraum innerhalb des Quarzrohres ab. Der Kathodenhalter wird an seinem oberen Ende gekühlt. In den unteren zylindrischen Teil des Konus ragt die Ionenaustrittsdüse *F* von 2 mm Innendurchmesser hinein. Aus dieser Düse treten die Ionen direkt in das beschleunigende Feld ein.

Als Glühkathode erwies sich nach vielen Versuchen ein Typ als besonders geeignet, der aus einer zylindrischen Wolframwendel besteht, deren Inneres mit der emittierenden Substanz angefüllt ist[1]). Die Kathode wird im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend formiert. Zu diesem Zweck legt man in Deuteriumgas von mindestens 10^{-1} mm eine höhere Spannung zwischen Anode und die glühende Kathode und begrenzt durch genügend hohen Widerstand die entstehende Glimmentladung auf eine Stromstärke von 50–100 mA. Die Stromstärke steigert man allmählich, wobei die Entladung in eine Bogenentladung übergeht. Die Kathode wird mit Wechselstrom aus einem Isoliertransformator geheizt. Wegen der starken Wärmeleitfähigkeit des D_2 muß die Kathode bei Gasfüllung des Bogenraums stärker geheizt werden als im Hochvakuum; Unterheizung der Kathode führt zu schneller Zerstörung.

Bei Vorhandensein eines zum Kupferrohr koaxialen Magnetfeldes geeigneter Stärke brennt eine Bogenentladung zwischen Trichter und Kathode; um den für die Kathode maximal zulässigen und für starke Ionenströme erforder-

1) Wir sind Herrn Dr. Schön von der Osram-Studiengesellschaft für seine Beratung und Hilfe zu besonderem Danke verpflichtet.

lichen Bogenstrom von 2 Ampere zu erhalten, ist je nach dem Zustand der Kathode ein Spannungsabfall von 30–60 Volt aufzuwenden. Die Größe des Feldes ist kritisch. Bei konstant gehaltener Bogenspannung steigt mit zunehmendem Feld der Bogenstrom bis zu einem Maximum, um dann wieder stark abzunehmen. Die größte Ionenausbeute erhält man bei einem Wert der Feldstärke, der etwas größer ist als der zum maximalen Bogenstrom gehörige Wert. Die Feldstärke wird daher erst bei eingeschalteter Hochspannung auf den günstigsten Wert eingestellt. Dieser optimale Wert hängt sehr von der Stellung der Kathode im Bogenraum ab und ändert sich bei ihrer Auswechselung; außerdem variiert er mit dem Alter der Kathode. Der Bogen darf erst dann gezündet werden, wenn die Apparatur weitgehend sauber ist. Gut formierte Kathoden vertragen übrigens lange Ruhepausen, wobei der Dampfdruck der Kittungen und Dichtungsmittel unter Umständen stark ansteigt. Wir haben gelegentlich die Apparatur ein halbes Jahr unbenutzt gelassen, wobei sich die Kathoden bei Wiederaufnahme des Betriebes als durchaus funktionstüchtig erwiesen. Die Kathoden vertragen auch für kurze Zeit das Einlassen von Luft. Ihre Lebensdauer ist bei vorsichtiger Handhabung sehr groß; wir haben solche wochenlang täglich viele Stunden in Betrieb gehabt. Sie sind im übrigen leicht und schnell auszuwechseln.

Der Strom zum Betrieb des Bogens wird von einer Gleichstrommaschine geliefert, die durch eine isolierte Welle angetrieben wird. Durch eine zweite, ebenfalls isoliert angetriebene Gleichstrommaschine wird der Strom für das Magnetfeld erzeugt. Der Magnetfeldstrom kann durch einen Drehwiderstand mit langer, isolierter Achse bei eingeschalteter Hochspannung geregelt werden.

Der Bogen brennt im übrigen in schwerem Wasserstoffgas mit niedrigerem Spannungsabfall als in leichtem; die Kathoden halten den Betrieb im Deuterium auch länger aus.

Anordnung der Ionenquelle in der Beschleunigungsapparatur

Abb. 2 zeigt den Aufbau der Neutronenquelle. Die gesamte Apparatur besteht aus einer Reihe ineinandersteckender Rohre. Das Kupferrohr *A* der Abb. 1, dessen Verschlußteil die Anode bildet, ist doppelwandig. Die beiden koaxialen Doppelwände haben einen radialen Abstand von 12 mm; der innere Rohrteil des Doppelrohres, der erheblich länger ist als der äußere, trägt in seiner Verlängerung den Schliff für die Kathodenhalterung nebst Gaseinlaßrohr und besitzt in seinem Inneren zwei Führungsringe für das Quarzrohr, das an dem oberen der beiden aufgehängt ist. Der äußere Rohrteil besitzt einen Flansch mit einer kreisförmigen Nut auf der Oberseite zur Aufnahme eines Gummirings und ein nach links gezeichnetes Ablaufrohr für das Kühlwasser, das den Flansch durchsetzt. Alle Nähte sind hartgelötet und hochvakuumdicht. In das Doppelrohr ist über den inneren

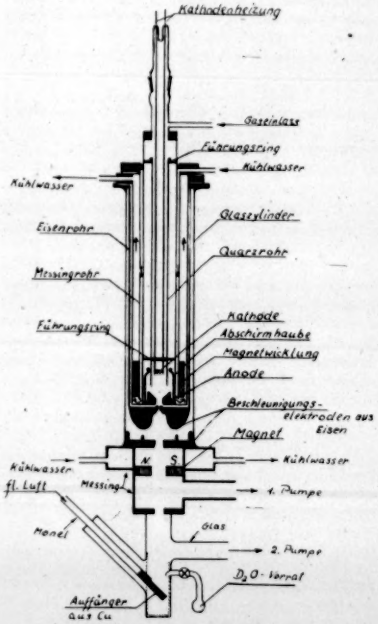


Abb. 2. Aufbau der Neutronenquelle.

Rohrteil ein Messingrohr (*H*, Abb. 1) eingeschoben, das die Magnetfeldspule *I* trägt. Diese Spule, die aus Kupferdraht mit einer korrosionsbeständigen Lackschicht gewickelt ist, füllt den ganzen freien Raum aus; sie ist durch Einlage von Glasstäben so gewickelt, daß jede der vier Lagen von dem hindurchfließenden Wasser beiderseitig gekühlt wird. Das Messingrohr trägt an seinem oberen Ende ebenfalls einen Flansch mit Gegennut auf der Unterseite und eine Verschraubung. Dieser Flansch wird wasserdicht auf den darunterliegenden des Doppelrohres durch Schrauben aufgepreßt. Die obere Seite des gleichen Messingrohrflansches enthält eine Abschrägung am Innenrand, in die ebenfalls ein Gummiring

eingepreßt wird; auf diesen wird wiederum ein (nicht gezeichneter) Dichtungsring durch Schrauben aufgepreßt. Durch diesen Flansch ist auch ein Rohr durchgeführt bis zur Innenseite, für den Zufluß des Kühlwassers. Durch dieses Rohr strömt das Kühlwasser am Anodenrohr entlang, kehrt um, durchfließt die Feldspule und strömt dann aus. Das bis jetzt beschriebene Rohraggregat ist in ein eisernes Rohr eingeschoben, dessen Flansch durch eine Glimmerscheibe gegen den des Doppelwandrohres isoliert ist; die erforderliche Vakuumdichtung gegen die Außenluft wird durch Apiezonwachs erzielt. Das letztgenannte, außen hochglanzpolierte eiserne Rohr trägt die Ionenaustrittsdüse (F, Abb. 1) und die ebenfalls hochglanzpolierte Beschleunigungselektrode, die wulstförmig ausgebildet ist; es trennt den Gasraum vom Beschleunigungsraum[1]). Das Eisenrohr ist seinerseits mit seinem Flansch auf den umgebördelten und plangeschliffenen Rand eines Hartglasrohres aufgesetzt und verkittet. Das gesamte Rohrsystem befindet sich auf Hochspannung. Das Hartglasrohr ist in seinem unteren, auf Erdpotential befindlichen Teil mit Apiezonkitt in einen Messingklotz eingekittet, der von strömendem Wasser gekühlt ist. Der Klotz enthält auf seiner oberen Seite die hochglanzpolierte Gegenelektrode aus Eisen.

Die Kühlung auf der Hochspannungsseite wird durch eine Umlaufpumpe bewirkt, die isoliert angetrieben wird. Die Kühlwassermenge, die für eine längere Betriebsdauer erforderlich ist, beträgt mindestens 100 Liter.

Beobachtungsraum

Der beschleunigte Ionenstrahl durchläuft den schmalen Luftspalt eines starken Oerstitmagneten, dessen Spaltbacken aus Weicheisen sind. Dieses Magnetfeld hat den Zweck, Sekundärelektronen, die von Auftreffstellen des Ionenstrahls ausgehen, aus dem Strahl zu entfernen. Die im Ionenstrahl entgegen seiner Richtung durch den Beschleunigungsraum bis in den Bogenraum laufenden Elektronen bewirken dort, wahrscheinlich durch Verringerung des Kathodenfalls, eine Zunahme des Bogenstroms (siehe weiter unten). Durch diesen Rückkopplungseffekt ist ein stabiler Betrieb unmöglich, weil durch fortgesetzte Zunahme aller Ströme schnell eine Überlastung der Apparatur eintritt.

Unterhalb des Magnetfeldes befindet sich die Zuführung zur Hauptpumpe, in die ein weiter Metallhahn und eine große Kühlfalle geschaltet ist.

An den Messingzwischenteil ist ein Glasteil angekittet, der außer der ebenfalls mit Metallhahn und Kühlfalle versehenen Pumpleitung zu einer zweiten kleineren zweistufigen Quecksilberpumpe noch den Auffänger enthält. Der Auffänger befindet sich innerhalb eines mit ihm verbundenen Drahtkäfigs, um den außerdem noch ein weiteres (in der Zeichnung fortgelassenes) Magnetfeld angeordnet ist. Dieses Magnetfeld ist für einwandfreie Messungen des auftreffenden Ionenstromes unentbehrlich. Wie wir festgestellt haben, gelangen auch aus einem tiefen Auffängerzylinder, der nur oben offen ist, Sekundärelektronen heraus, die im Ionenstrahl nach oben laufen. Durch Gegenspannungskurven kommt man ebenfalls nicht zur Bestimmung der wahren Stromstärke, weil die Gegenspannungen infolge des vorhandenen Gasdrucks zu störenden Effekten führen, die stark von der Größe der Gegenspannung abhängen; z. B. werden langsame Ionen, die durch die Sekundärelektronen oder durch Röntgenstrahlen gebildet werden, dann mitgemessen. Auf eine Trennung der Atomionen von den Molekülionen wurde verzichtet, um die Apparatur einfach zu halten. Die Größe des Strahldurchmessers auf dem Auffänger hängt von dem Abstand der Beschleunigungselektrode von der Gegenelektrode und von der Beschleunigungsspannung ab; er hat bei uns normalerweise etwa 1 cm Durchmesser.

Die Auffängerschicht

Die Ausbeute bei einer bestimmten Ionenstromstärke ist natürlich davon abhängig, wieviel schwerer Wasserstoff relativ zu anderen Bestandteilen in der Schicht enthalten ist. In roher Näherung ist der Ausbeutefaktor einer D-haltigen Verbindung bestimmt durch das Verhältnis der Elektronenzahlen der D-Atome zur Gesamtzahl der Elektronen im Molekül. Am günstigsten von allen in Frage kommenden stabilen Verbindungen erscheint LiD mit einem Ausbeutefaktor 1/4 gegenüber reinem D. Wir mußten indessen Versuche mit LiD-Schichten bald aufgeben. Abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Reindarstellung, ist eine so intensive Kühlung, wie sie der niedrige Schmelzpunkt erfordert, bei dem starken Ionenbombardement nicht möglich, so daß die Substanz sehr schnell verdampft. Das als Schicht viel verwendete und so bequem herzustellende D_3PO_4 hat einen niedrigen Ausbeutefaktor (3/50); außerdem verdampft ständig D_2O beim Bombardement aus dieser Substanz. Wir konnten selbst nach tagelanger allmählicher Steigerung mit der Strom-

1) Das unten geschlossene Eisenrohr ergibt im übrigen einen günstigen Verlauf der Kraftlinien des magnetischen Feldes im Bogenraum.

stärke nicht über 100 μA hinausgehen. Wir verwendeten schließlich durch flüssige Luft gekühltes D_2O, das in der Tat langen Dauerbetrieb ermöglicht.

Der Auffänger besteht dementsprechend aus einem massiven, innen ausgehöhlten Kupferblock, der an ein Monelrohr hart angelötet ist[1]). Die dünne Eisschicht wird erzeugt, indem nach vorgenommener Kühlung kurzzeitig aus dem in der Zeichnung ersichtlichen Vorratsgefäß ein wenig D_2O-Dampf auf dem Auffänger kondensiert wird. Die Schicht braucht nur eben sichtbar zu sein; sie ist nach vierstündigem Dauerbetrieb noch vorhanden. Der Verbrauch an flüssiger Luft beträgt bei 200 μA Auffängerstrom etwa 1 Liter pro Stunde.

Druckmessung

Da Quecksilberdampf[2]) sich in der Apparatur als störend erwies, so konnte zur Druckmessung kein Manometer nach MacLeod benutzt werden; außerdem erlaubt ein solches Kompressionsmanometer bekanntlich keinen Aufschluß über den Druck kondensierbarer Gase und Dämpfe. Es wurde daher ein konstant geheiztes Thermokreuz entwickelt, dessen Temperatur, d. h. also dessen Thermospannung, vom Druck abhängt. Dieses Instrument, das sich als äußerst einfach und zuverlässig erwiesen hat, gestattet eine dauernde Kontrolle des totalen Drucks. Es ist an anderer Stelle beschrieben worden[3]). Eigentlich sind zwei Drucke zu messen, der im Bogen- und der im Beschleunigungsraum. Da mit strömendem Gas gearbeitet wird, ist bei voll laufenden Pumpen der Druck im Beschleunigungsraum eine bestimmbare Funktion des Drucks im Bogenraum[4]). Nach einfacher Eichung genügt also ein Meßinstrument.

Betrieb der Quelle

Um die Quelle in Betrieb zu setzen, verfährt man in folgender Reihenfolge. Nachdem die Apparatur gründlich gereinigt und die Kathode formiert ist, wird zunächst die Eisschicht auf dem Auffänger hergestellt. Dann wird das Gasventil so weit geöffnet, daß im Bogenraum ein Druck von 10^{-1} mm herrscht. Die Kathode wird angeheizt, das Magnetfeld eingeschaltet, die Umlaufkühlung in Gang gesetzt und der Bogen gezündet. Der Bogenstrom wird auf 2 Ampere gebracht und dann allmählich der Druck reduziert, unter entsprechender Erhöhung der Spannung und Einregulierung des Magnetfeldes. Dann wird die Hochspannung eingeschaltet und zum Schluß das Magnetfeld auf maximalen Auffängerstrom eingestellt. Am Anfang ergeben sich, zumal bei neu zusammengesetzter Apparatur, noch Überschläge, die schließlich aufhören. Nach 10 Minuten haben sich konstante Verhältnisse eingestellt; der Ionenstrom bleibt konstant, ebenso wie die Neutronenintensität. Wir haben die Dauerversuche nicht über 4 Stunden ausgedehnt, weil dann das Wasser der Umlaufkühlung eine Temperatur von etwa 30° erreicht hat; bei dieser Temperatur beginnen die Apiezonwachsdichtungen weich zu werden und Dampf abzugeben, der die Kathode schädigt und auf die D_2O-Schicht gelangt. Für längeren Betrieb müßte das Wasserreservoir der Umlaufkühlung erheblich vergrößert werden; außerdem müssen Dichtungen mit Apiezonwachs vermieden werden. Maximal konnte bei gutem Kathodenzustand ein Auffängerstrom von 250 μA erhalten werden.

Die Neutronenintensität

Die Menge der pro Sekunde erzeugten Neutronen wurde in üblicher Weise durch die in Silber hervorgerufene künstliche Aktivität regelmäßig kontrolliert. Dazu diente ein Silberzylinder, der in Paraffin gepackt und genau 11 Minuten lang der Neutronenstrahlung ausgesetzt wurde. Die Aktivität wurde mittels eines dünnwandigen Aluminiumzählrohres bestimmt; genau 5 Minuten nach Beendigung der Exposition wurde mit der Zählung begonnen. Nach dieser Zeit ist die kurzlebige Aktivität von 22 Sekunden Halbwertszeit längst abgeklungen und die langlebige von 2,3 Minuten auf ein meßbares Maß abgefallen. Die Zählung erfolgte automatisch durch ein Zählgerät, das durch Verstärker und Thyratronkreis gesteuert wurde. Die gefundenen Intensitäten ergeben ordnungsgemäß in logarithmischer Auftragung gerade Linien, die auf die Intensität im Moment der Beendigung der Exposition extrapoliert wurden. Die Ausbeuteeichung wurde mit $(Rn + Be)$-Präparaten ausgeführt, die in die Quelle genau an den Ort des Auffängerbrennflecks gebracht wurden. Die Relation zwischen Auffängerstromstärke und Neutronenintensität ist derart, daß 250 μA eine Neutronenmenge erzeugen, die 1 g $(Rn + Be)$

1) Vgl. auch R. Ladenburg und M. Kanner, Phys. Rev. (2), **52**, 911, 1937.

2) Wir beobachteten, daß Quecksilber sich auf allen von den beschleunigten Ionen getroffenen Kupferstellen nach Ausschaltung der Apparatur niederschlug.

3) Zeitschr. f. Instrumentenkunde (im Druck).

4) Der Gasstrom wird durch ein fettloses hochvakuumdichtes Ventil nach Durau eingeregelt; vgl. F. Durau, Zeitschr. f. Phys. **89**, 143, 1934.

äquivalent ist. Benutzt man die von Ladenburg und Kanner ermittelten Ausbeutewerte der $D+D$-Reaktion[1]), so müßte ein reiner Deuteronenstrom von 250 μA und 70 KeV Partikelenergie $3 \cdot 10^7$ Neutronen pro Sekunde ergeben. Die Zahl der Neutronen, die pro Sekunde von 1 mg ($Rn + Be$) emittiert werden, ist sehr oft gemessen worden; die Messungen differieren bekanntlich leider erheblich. Die Mehrzahl der Werte liegt zwischen 10000–15000 Neutronen pro Sekunde. Ein reiner Deuteronenstrom von 250 μA müßte also eine Neutronenmenge ergeben, die 2–3 g ($Rn + Be$) äquivalent ist. Da bei dem erwähnten Strom eine Menge gefunden worden ist, die 1 g äquivalent ist, so folgt daraus, daß die Ionen zu 30–50 Proz. Atomionen, der Rest Molekülionen sind.

Allerdings existiert eine Messung der von 1 mg ($Rn + Be$) sekundlich emittierten Neutronenmenge, die zu einem erheblich höheren Wert als eben angegeben, nämlich 25000, führt[2]). Würde man diesen Wert zugrunde legen, dann erhielten wir für die Zusammensetzung unseres Ionenstrahls einen Atomionenanteil von 80 Proz., was den Erfahrungen widerspricht, die man allgemein mit Ionenstrahlen gemacht hat, die Bogenquellen entstammen. Falls also der hohe Wert von 25000 Neutronen pro Sekunde der Wirklichkeit entspricht, bleibt, um zu einem vernünftigen und der Erfahrung entsprechenden Anteil der Atomionen im Ionenstrahl zu gelangen, nur die Vermutung übrig, daß die Ausbeutewerte der $D+D$-Reaktion von Ladenburg und Kanner[3]) zu klein ausgefallen sind, worauf bereits von Reddemann hingewiesen worden ist[4]).

Dem technischen Angestellten Herrn Zacher sind wir für seine unermüdliche und geschickte Hilfe zu Dank verpflichtet.

1) R. Ladenburg und M. Kanner, a. a. O.
2) E. Amaldi und E. Fermi, Phys. Rev. (2) **50**, 899, 1936; E. Amaldi, L. Hafstad und M. Tuve, Phys. Rev. (2) **51**, 896, 1937.
3) R. Ladenburg und M. Kanner, a. a. O.
4) H. Reddemann, Zeitschr. f. Phys. **110**, 373, 1938.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1939.

(Eingegangen 13. Juni 1939)

Zur Theorie der Diffusionspotentiale
Stationäre Diffusion und Henderson-Verteilung

Von Lars Gunnar Sillén

Wenn zwei verschiedene Elektrolytlösungen einander unmittelbar berühren, so entsteht im allgemeinen zwischen ihnen ein Potentialunterschied E_d, das sog. Diffusionspotential oder Flüssigkeitspotential. Die Erfahrung lehrt, daß der Betrag von E_d oft in hohem Grade von der Weise abhängig ist, in der die Berührung zwischen den Lösungen hergestellt wurde. Dementsprechend gibt die theoretische Behandlung auch verschiedene E_d-Werte, je nach den Annahmen, die man über die Natur der Übergangsschicht gemacht hat.

Zwei verschiedene Behandlungsweisen sind bisher vorgeschlagen worden. Planck[1]) hat angenommen, daß im Augenblicke, wo die beiden Lösungen einander berühren, eine äußerst dünne Zwischenschicht zwischen ihnen entsteht, durch welche die Ionendiffusion einsetzt, und hat das dabei entstehende E_d berechnet. Mehrere Forscher haben später geglaubt, daß gerade die Dünnheit der Übergangsschicht das Wesentliche in der Planckschen Theorie sei. Erst Guggenheim[2]) hat darauf hingewiesen, daß die Planckschen Gleichungen immer gültig sind, wenn sich zwischen zwei Lösungen ein Zustand stationärer Diffusion ausgebildet hat, unabhängig von der Dicke der Diffusionsschicht. — Da eine rechnerische Behandlung unter diesem Gesichtspunkt meines Wissens bisher noch nicht zugänglich vorliegt, so wird im folgenden der allgemeine Fall einer stationären Diffusion zwischen zwei Elektrolytlösungen kurz behandelt, wobei auch die Aktivitätskorrektion eingeführt wird.

Ein Zustand stationärer Diffusion wäre durch Einschaltung geeigneter Glasfilter u. dgl. wohl ziemlich leicht zu verwirklichen. Es zeigt sich aber leider, daß die Planckschen Differentialgleichungen auch für den einfachen Fall von nur einwertigen Ionen zu einer verwickelten impliziten Gleichung für E_d führen, die nur in gewissen sehr einfachen Fällen explizit gelöst werden kann. Die Erweiterung der Planckschen Theorie auf den Fall zweier Anionen und zweier Kationen beliebiger Wertigkeit durch Johnson[3]) führt zu Gleichungen, die noch schwieriger auszuwerten sind.

1) M. Planck, Wied. Ann. **40**, 561, 1890; Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., S. 367, 1930; S. 113, 1931.
2) E. A. Guggenheim, Journ. amer. Chem. Soc. **52**, 1315, 1930.
3) K. R. Johnson, Drud. Ann. **14**, 995, 1904.

Henderson[1]) ist von einer anderen Vorstellung ausgegangen. Er nimmt an, daß die Lösung in jedem Punkt der Zwischenschicht eine solche Zusammensetzung hat, daß sie durch einfache Mischung der beiden Grenzlösungen hat entstehen können. Wenn nur diese Voraussetzung erfüllt ist, erhält man, unabhängig von weiteren Annahmen über den Verlauf des Konzentrationsgefälles, (für ideale Lösungen) einen einfachen expliziten Ausdruck für E_d.

Gegenüber der Planckschen Behandlung der Diffusionspotentiale hat die Hendersonsche den Vorteil rechnerischer Einfachheit. Ihre Voraussetzungen sind aber nicht mit Sicherheit realisierbar. In jedem wirklichen Falle wirkt ja die Ionendiffusion auf einen Zustand stationärer Diffusion, die Wärme- und anderen Strömungen in der Zwischenschicht wirken dagegen auf eine Hendersonsche Verteilung hin. Nur die letzteren Ursachen können bei einem Versuch einigermaßen vollständig eliminiert werden[2]).

Es könnte von einigem Interesse sein, zu untersuchen, unter welchen Umständen diese beiden Voraussetzungen zusammenfallen, d. h. ein Zustand stationärer Diffusion gerade eine Hendersonsche Verteilung der Elektrolyte mitführt. Denn eben in diesen Fällen muß ein besonders stabiles E_d entstehen.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Bedingungen hierfür zu finden, sowohl in „idealen" Elektrolytlösungen wie in verdünnten Lösungen mit nur einwertigen Ionen, wo der $\lg c$-Term in der Konzentrationsabhängigkeit von Aktivitätskoeffizient und Ionenbeweglichkeit noch überwiegt.

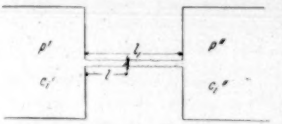
Stationäre Diffusion

In dem unendlich großen Behälter P' (s. Figur) haben wir eine (wäßrige) Lösung, die verschiedene Ionengattungen enthält, welche mit $i = 1, 2 \ldots n$ beziffert sind. Die Konzentration des i-ten Ions sei c_i', seine Beweglichkeit u_i ($cm^2\ sec^{-1}Volt^{-1}$) und seine Ladungszahl z_i. Man beachte, daß u_i und z_i für Anionen negativ sind. – Ein zweiter, unendlich großer Behälter P'' enthält eine Lösung derselben Ionengattungen, wo die Konzentration des i-ten Ions c_i'' beträgt. P' und P'' sind durch ein enges Rohr verbunden. Durch kräftiges Umrühren in den Behältern hält man die Konzentrationen c_i' bzw. c_i'' an den Enden des Rohres konstant.

In einem Querschnitt des Rohres im Abstand l von P' ist die auf ein Grammanion wirkende Kraft:

$$-\frac{d\bar{\mu}_i}{dl} = -\left(z_i F \frac{dE}{dl} + RT \frac{d \ln (f_i c_i)}{dl}\right), \quad (1)$$

wo $\bar{\mu}_i$, c_i und f_i das elektrochemische Potential, die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten des i-ten Ions in jenem Querschnitt bezeichnen. Unter der Einwirkung dieser Kraft



wandert jede Ionenart gegen P'' mit der Geschwindigkeit $\frac{u_i}{z_i F} \frac{d\bar{\mu}_i}{dl}$, da nach Definition in einem elektrischen Felde der Stärke Eins (Kraft $= z_i F$) die Geschwindigkeit des Ions gleich u_i ist.

Durch den Querschnitt A des Rohres wandern also pro Sekunde

$$-\frac{u_i c_i A}{z_i F} \frac{d\bar{\mu}_i}{dl} \text{ Grammionen}$$

des betreffenden Ions. Wenn A von l abhängig ist, wie z. B. in einer Pore eines Glasfilters, können wir die folgende Umformung machen:

$$dx \int_0^{l_1} \frac{dl}{A(l)} = \frac{dl}{A(l)} \cdot \quad (1a)$$

Damit wird der Fluß pro Sekunde durch jeden Querschnitt des Rohres

$$-\frac{u_i c_i}{z_i F} \frac{d\bar{\mu}_i}{dx} \cdot \frac{1}{\int_0^{l_1} \frac{dl}{A}} \cdot$$

Wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, ist dieser Ausdruck für jede Ionenart eine Konstante, die von x unabhängig ist, denn andernfalls würden die Konzentrationen im Rohre sich mit der Zeit ändern. Das Integral im Nenner ist konstant und kann als ein Maß für den Widerstand des Rohres gegen Diffusion betrachtet werden. Wir lassen es weg, führen Gleichung (1) ein und verwenden im folgenden

$$s_i = -u_i c_i \left(\frac{dE}{dx} + \frac{RT}{z_i F} \frac{d \ln (f_i c_i)}{dx}\right), \text{ konst., unabhängig von } x \quad (I)$$

1) P. Henderson, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 118, 1907.

2) So hat Shu-Tsu Chang [Ann. d. Phys. (5) **16**, 513, 1933] bei Einschalten eines engen Rohres zwischen die Grenzlösungen nach einiger Zeit die Planckschen Potentialwerte gefunden. P. F. Büchi (Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 443, 1924) und V. Plettig [Ann. d. Phys. (5) **5**, 735, 1930] fanden aber bei ihren Versuchsanordnungen fast genau die nach Henderson berechneten Potentialwerte.

als Maß für den Fluß der i-ten Ionengattung durch das Rohr. Dieser Ausdruck ist dem Planckschen sehr ähnlich. Die Bedingung, daß kein elektrischer Strom durch das Rohr läuft, läßt sich ausdrücken als:

$$\sum s_i z_i = 0 \,. \qquad \text{(II)}$$

Hendersonsche Verteilung

Die Voraussetzung Hendersons, daß jeder Teil der Zwischenschicht eine Mischung der Grenzlösungen darstellt, kann in der folgenden Weise formuliert werden:

$$c_i = c_i' + y(c_i'' - c_i') = c_i' + y d_i \,, \qquad \text{(Ha)}$$

wo die Funktion $y(x)$ für alle Ionenarten gemeinsam ist. Mit den Bezeichnungen:

$$\sum c_i = C \,, \quad \sum c_i' = C' \,, \quad \sum c_i'' = C'' \qquad (2)$$

finden wir bei Summieren von (Ha) über alle i

$$C = C' + y(C'' - C') \,. \qquad (3)$$

Wenn C''/C', können wir aus Gleichung (3) und (Ha) y eliminieren

$$c_i = \gamma_i + \delta_i C \,, \qquad \text{(Hb)}$$

wo

$$\gamma_i = \frac{c_i' C'' - c_i'' C'}{C'' - C'} \,, \qquad \delta_i = \frac{c_i'' - c_i'}{C'' - C'} \qquad (4)$$

und

$$\sum \gamma_i = 0 \,, \qquad \sum \delta_i = 1 \,. \qquad (5)$$

Die Bedingung, daß die Lösung in jedem Punkt neutral sei[1]), gibt

$$\sum c_i z_i = \sum d_i z_i = \sum \gamma_i z_i = \sum \delta_i z_i = 0 \,. \qquad (6)$$

Die Grenzbedingungen für die Funktionen y, x und E sind

am P'-Ende des Rohres

$$x = 0 \qquad y = 0 \qquad E = 0 \,,$$

am P''-Ende des Rohres

$$x = 1 \qquad y = 1 \qquad E = E_d \,. \qquad \text{(Gr)}$$

Arbeitsplan

Wir wollen nun untersuchen, in welchen Fällen die Bedingungen für eine stationäre Diffusion, Gleichungen (I) und (II), zu einer Hendersonschen Verteilung nach Gleichung (Ha) oder (Hb) führen. Dabei folgen wir dem Wege, der als der kürzeste erscheint. Die Gleichungen (I) und (II) sowie entweder (Ha) oder (Hb) werden gleichzeitig auf das System angewandt. Dabei untersucht man, welchen Bedingungen die verschiedenen c_i' und c_i'' unterliegen müssen [außer den Elektroneutralitätsbedingungen (6), die in jedem wirklichen Falle erfüllt sind], damit $y(x)$ oder $C(x)$, $E(x)$, und die verschiedenen s_i eindeutig und widerspruchsfrei festgelegt seien.

Es sollte natürlich nachher geprüft werden, ob die so gefundenen Werte die ursprünglichen Gleichungen erfüllen. Diese Prüfung ist in jedem Falle durchgeführt, aber hier der Kürze halber ausgelassen worden.

Im folgenden werden teils ideale Lösungen, wo

$$f_i = 1 \,, \qquad u_i = \text{konst.} \,, \qquad (7)$$

betrachtet, teils auch verdünnte Lösungen mit nur einwertigen Ionen, wo

$$f_i = f(C) \,, \qquad u_i = f_i(C)\, u_{0i} \qquad \text{(8a)}$$

oder

$$f_i = f(C) \,, \qquad u_i = f_i(C)\big(u_{0i} - z_i \chi(C)\big) \,. \qquad \text{(8b)}$$

Hier sind f, f_i und χ für alle Ionen dieselben Funktionen der Gesamtkonzentration, nämlich:

$$\ln f = k_1 \sqrt{C} \,, \quad f_i = 1 - k_2 \sqrt{C} \,, \quad \chi = k_3 \sqrt{C} \,. \qquad (9)$$

Man sieht, daß man beim Einsetzen der Gleichungen (9) in Gleichung (8a) und (8b) Ausdrücke von u_i erhält, wo Gleichung (8a) nur den „Relaxationseffekt", nicht den „elektrophoretischen Effekt" berücksichtigt, während in Gleichung (8b) beide Effekte einbegriffen sind, so daß die Gleichung bis auf einen Term zweiten Grades mit der Onsagerschen übereinstimmt.

I. C ist variabel

a) Ideale Lösungen

Wir führen Gleichung (Hb) und (7) in Gleichung (I) ein, wählen C als unabhängige Variable und finden:

$$-s_i \frac{dx}{dC} = u_i(\gamma_i + \delta_i C)\frac{dE}{dC} + \frac{RT}{z_i F}\delta_i u_i \,. \qquad (10)$$

Multiplizieren wir Gleichung (10) mit z_i/u_i und summieren, so wird mit Berücksichtigung von Gleichung (5) und (6)

$$-\frac{dx}{dC}\sum \frac{s_i z_i}{u_i} = \frac{RT}{F} \,; \qquad \frac{dx}{dC} = K = \frac{1}{C'' - C'} \,\text{(nach (Gr))}. \qquad (11)$$

1) Streng genommen muß nach der Poissonschen Gleichung $\partial^2 E/\partial l^2 = -4\pi\varrho$ ein im Raum begrenztes elektrisches Feld immer mit Raumladungen verbunden sein. Die Neutralitätsbedingungen sind also nicht exakt gültig. Beim Durchrechnen einiger Beispiele mit gewöhnlichen Konzentrationen und Abständen findet man aber, daß die hierdurch entstehende Abweichung von der Elektroneutralität zu vernachlässigen ist. Bei sehr dünnen Schichten kann sie jedoch erheblich werden (vgl. Planck!).

Bei Einsetzen von Gleichung (11) in (10) und Integration zwischen C' und C erhalten wir:

$$E(C) = -\left(\frac{s_i K}{u_i \delta_i} + \frac{RT}{z_i F}\right) \ln \frac{\gamma_i + \delta_i C}{\gamma_i + \delta_i C'} \quad (12)$$

1. Im Falle E konst $= 0$ erhalten wir aus Gleichung (12)

$$-s_i z_i = \frac{RT}{KF} u_i \delta_i \quad (13)$$

und durch Summieren und Einsetzen von Gleichung (II)

$$\sum u_i \delta_i = 0, \quad \text{d. h.} \quad \sum u_i (c_i'' - c_i') = 0. \quad (14)$$

Dies ist die einzige Bedingung für die verschiedenen c_i' und c_i''; jetzt ist $C(x)$ eindeutig bestimmt durch Gleichung (11) und die s_i durch Gleichung (13).

2. Wenn $E(C)$ nicht konstant ist, muß, falls Gleichung (12) für alle Ionengattungen gelten soll, $\gamma_i =$ konst $\cdot\, \delta_i$, $\sum \gamma_i =$ konst $\cdot \sum \delta_i$, d. h. nach Gleichung (5)

$$\gamma_i = 0, \quad c_i = \delta_i C, \quad \frac{c_i'}{c_i''} = \frac{C'}{C''}. \quad (15)$$

Dies sind die gesuchten Bedingungen. Denn wenn Gleichung (12) eindeutig ist, muß

$$\frac{s_i K}{u_i \delta_i} + \frac{RT}{z_i F} = \text{Konst}. \quad (16)$$

Multiplizieren wir mit $u_i \delta_i z_i$, summieren und führen Gleichung (II) ein, so wird

$$\text{Konst} = \frac{\sum u_i \delta_i}{\sum u_i \delta_i z_i} \cdot \frac{RT}{F}. \quad (17)$$

Wir erhalten also in Übereinstimmung mit der Hendersonschen Gleichung aus Gleichungen (17) und (12)

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \frac{\sum u_i \delta_i}{\sum u_i \delta_i z_i} \ln \frac{C}{C'} \\ &= -\frac{RT}{F} \frac{\sum u_i c_i'}{\sum u_i c_i' z_i} \ln \frac{C}{C'}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Jetzt sind $E(C)$ durch Gleichung (18), $C(x)$ durch Gleichung (11) und die s_i durch Gleichung (16), (11) und (17) von den gegebenen c_i' und c_i'' eindeutig bestimmt.

b) Verdünnte Lösung einwertiger Ionen nach Gleichung (8a)

Aus Gleichung (I), (Hb) und (8a) erhalten wir

$$-\frac{s_i}{f_\lambda}\frac{dx}{dC} = u_{0i}\left[\frac{dE}{dC}(\gamma_i + \delta_i C) + \frac{RT}{z_i F}\left(\gamma_i \frac{d \ln f}{dC} + \delta_i C \frac{d \ln (fC)}{dC}\right)\right]. \quad (19)$$

Wir dividieren Gleichung (19) durch u_{0i} bzw. $u_{0i} z_i$ und summieren

$$-\frac{1}{f_\lambda}\frac{dx}{dC}\sum' \frac{s_i}{u_{0i}} = C\frac{dE}{dC}, \quad (20a)$$

$$-\frac{1}{f_\lambda}\frac{dx}{dC}\sum' \frac{s_i z_i}{u_{0i}} = \frac{RT}{F} C \frac{d \ln (fC)}{dC}, \quad (20b)$$

denn

$$z_i = \pm 1, \quad z_i = \frac{1}{z_i}, \quad z_i^2 = 1. \quad (21)$$

Aus Gleichung (20a) und (20b) erhalten wir Ausdrücke von dx/dC und dE/dC, setzen diese in Gleichung (19) ein und finden nach einiger Umformung

$$\frac{s_i}{u_{0i}} = \delta_i \sum' \frac{s_i}{u_{0i}} + \frac{\delta_i}{z_i} \sum' \frac{s_i z_i}{u_{0i}} + \frac{\gamma_i}{C}\left(\sum' \frac{s_i}{u_{0i}} + \frac{z_i d \ln f}{d \ln (fC)} \sum' \frac{s_i z_i}{u_{0i}}\right) \quad (22)$$

$\sum (s_i z_i / u_{0i}) \neq 0$, denn andernfalls würde nach Gleichung (20b) C konstant sein. Damit die Gleichung (22) für alle C-Werte gelten soll, muß nun

$$\gamma_i = 0, \quad \text{d. h.} \quad c_i = \delta_i C, \quad (= 15)$$

was für diesen Fall die gesuchte Bedingung ist. Wir multiplizieren nun Gleichung (22) mit $u_{0i} z_i$, summieren und führen die Bedingung (II) ein. Bei Berücksichtigung von Gleichung (20a) und (20b) erhalten wir

$$\frac{dE}{dC} = -\frac{\sum \delta_i u_{0i}}{\sum \delta_i u_{0i} z_i} \frac{RT}{F} \frac{d \ln (fC)}{dC}, \quad (23a)$$

$$E = -\frac{\sum \delta_i u_{0i}}{\sum \delta_i u_{0i} z_i} \frac{RT}{F} \ln \frac{fC}{f'C'}. \quad (23b)$$

E ist somit bestimmt. Schließlich sind die s_i und $C(x)$ bestimmt durch (Gr) und Gleichung (19), die nach Einsetzen von Gleichung (15) und (23a) die Form annimmt

$$s_i dx = u_{0i} \delta_i \frac{RT}{F}\left(\frac{\sum \delta_i u_{0i}}{\sum \delta_i u_{0i} z_i} - \frac{1}{z_i}\right) f_\lambda C d \ln (fC). \quad (24)$$

c) Verdünnte Lösung einwertiger Ionen nach Gleichung (8b)

Nehmen wir an, daß die Bedingung (15) schon erfüllt sei, so geht Gleichung (I) für ein positives bzw. negatives Ion über in

$$-\frac{s_{i+}}{f_\lambda}\frac{dx}{dC} = (u_{0i+} - \chi)\delta_{i+}C\left(\frac{dE}{dC} + \frac{RT}{F}\frac{d\ln(fC)}{dC}\right), \tag{25a}$$

$$-\frac{s_{i-}}{f_\lambda}\frac{dx}{dC} = (u_{0i-} + \chi)\delta_{i-}C\left(\frac{dE}{dC} - \frac{RT}{F}\frac{d\ln(fC)}{dC}\right). \tag{25b}$$

Wir summieren innerhalb jeder Gleichung und erhalten, mit den Abkürzungen,

$$\frac{U}{2} = \sum \delta_{i+} u_{0i+}, \qquad \frac{V}{2} = \sum \delta_{i-} u_{0i-}, \tag{26}$$

$$-\frac{1}{f_\lambda}\frac{dx}{dC}\sum s_{i+} = \frac{C}{2}(U - \chi)\left(\frac{dE}{dC} + \frac{RT}{F}\frac{d\ln(fC)}{dC}\right), \tag{27a}$$

$$-\frac{1}{f_\lambda}\frac{dx}{dC}\sum s_{i-} = \frac{C}{2}(V + \chi)\left(\frac{dE}{dC} - \frac{RT}{F}\frac{d\ln(fC)}{dC}\right). \tag{27b}$$

Die Bedingung (II) gibt mit Gleichung (27a) und (27b)

$$\frac{dE}{dC} = -\frac{U + V}{U - V - 2\chi}\frac{RT}{F}\frac{d\ln(fC)}{dC}, \tag{28a}$$

$$\frac{1}{f_\lambda}\frac{dx}{dC} = \frac{U - V - 2\chi}{(U - \chi)(V + \chi)}\frac{RT}{F}\frac{C}{\sum s_{i+}}\frac{d\ln(fC)}{dC}. \tag{28b}$$

Führen wir Gleichung (28a) und (28b) in Gleichung (25a) ein, so wird nach Vereinfachung

$$2 \cdot (u_{0i+} - \chi)\,\delta_{i+}\sum s_{i+} = (U - \chi)s_{i+}. \tag{29}$$

Gleichung (29) ist für alle C und alle Kationen nur gültig, wenn alle $u_{0i+} = U$. In derselben Weise finden wir, daß alle $u_{0i-} = V$. Die gesuchte Bedingung für eine Hendersonsche Verteilung ist also hier, außer Gleichung (15), daß alle Kationen einerseits, alle Anionen andererseits dieselbe Beweglichkeit besitzen, d. h. praktisch genommen, daß die Lösungen nur einen einzigen Elektrolyten enthalten.

Wir nahmen von vornherein an, daß die Bedingung (15) erfüllt sei. Daß dem so sein muß, kann streng bewiesen werden, was hier nur angedeutet sein möge. — Man setzt c_i aus Gleichung (Hb) und u_i aus Gleichung (8b) in Gleichung (I) ein, berechnet $\sum s_{i+} = \sum s_{i-}$ nach Gleichung (II), löst dx/dC und dE/dC als Funktionen von C heraus und führt diese in den Ausdruck für s_{i+} bzw. s_{i-} ein. Nachher werden $f(C)$, $f_\lambda(C)$ und $\chi(C)$ aus Gleichung (9) eingesetzt. Man erhält so ein Polynom in $\sqrt{C}$, $P(\sqrt{C}) = 0$, dessen sämtliche Koeffizienten gleich Null sein müssen, wenn C veränderlich ist. Hieraus erhalten wir wieder die Bedingungen

$$\gamma_{i+} = \gamma_{i-} = 0; \qquad u_{0i+} = U; \qquad u_{0i-} = V.$$

II. C ist konstant, E variabel

a) Ideale Lösungen

Wir wählen E als unabhängige Variable und führen c_i aus Gleichung (Ha) in Gleichung (I) ein:

$$-s_i\frac{dx}{dE} = u_i\left(c_i' + y d_i + \frac{RT}{F}\frac{d_i}{z_i}\frac{dy}{dE}\right). \tag{30}$$

Jetzt multiplizieren wir Gleichung (30) mit z_i bzw. $1/u_i$ und summieren nach Gleichung (II):

$$0 = \sum u_i z_i c_i' + y\sum u_i z_i d_i + \frac{RT}{F}\frac{dy}{dE}\sum u_i d_i, \tag{31}$$

$$-\frac{dx}{dE}\sum\frac{s_i}{u_i} = C = \frac{RT}{F}\frac{dy}{dE}\sum\frac{d_i}{z_i}. \tag{32}$$

Wir haben vorausgesetzt, daß E nicht konstant ist. Daraus folgt, daß, wenn $\sum(s_i/u_i) = 0$, nach Gleichung (32) dy/dE konstant und also nach Gleichung (31) $\sum u_i z_i d_i = 0$ ist. Wenn um-

gekehrt $\sum u_i z_i d_i = 0$, so muß nach Gleichung (31) dy/dE konstant sein. Da dx/dE nach Gleichung (30) nicht konstant sein kann, so folgt aus Gleichung (32), daß $\sum (s_i/u_i) = 0$. Die beiden Summen $\sum (s_i/u_i)$ und $\sum u_i z_i d_i$ sind also entweder beide gleich Null oder beide von Null verschieden.

Ferner muß $\sum u_i d_i$ nach Gleichung (31) von Null verschieden sein, wenn E veränderlich ist. Man sieht schließlich leicht ein, daß $\sum u_i z_i c_i'$ immer positiv ist.

1. $\sum u_i z_i d_i = 0$

In diesem Falle haben die beiden Grenzlösungen dieselbe Leitfähigkeit,

$$\sum u_i z_i c_i'' = \sum u_i z_i c_i' .$$

Gleichung (31) gibt

$$\frac{dE}{dy} = -\frac{RT}{F}\frac{\sum u_i d_i}{\sum u_i z_i c_i'} = \frac{kRT}{F} = E_d . \quad (33)$$

Wir eliminieren dE aus Gleichung (30) und (33) und erhalten einen Ausdruck von $s_i dx$ in y und dy. Nach Integration kann man s_i mit Hilfe von (Gr) eliminieren:

$$-s_i = \frac{kRT}{F}\left(k c_i' + \frac{d_i}{z_i} + \frac{k d_i}{2}\right), \quad (34)$$

$$x = \frac{y^2 - y}{\frac{2c_i'}{d_i} + \frac{2}{k z_i} + 1} + y . \quad (35)$$

Wenn $y(x)$ eindeutig bestimmt sein soll, muß der Nenner von Gleichung (35) konstant sein, d. h.

$$c_i' = d_i\left(K_1 - \frac{K_2}{z_i}\right), \qquad K_1 \text{ und } K_2 \text{ Konst.} \quad (36)$$

Man sieht leicht, daß $k = 1/K_2$, was mit Gleichung (33) $E(y)$ gibt. Weiter finden wir aus Gleichung (35), (34) und (36)

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{y^2 + 2K_1 y}{1 + 2K_1} ; \\ -s_i &= \frac{u_i d_i RT}{2K_2 F}(2K_1 + 1) . \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Das System ist durch die verschiedenen c_i' nebst K_1 und K_2, insgesamt $(n+2)$ Größen bestimmt. Diese sind durch $\sum d_i = 0$, $\sum d_i z_i = 0$ und $\sum c_i' z_i = 0$ verknüpft, von denen nur zwei wirklich unabhängige Gleichungen darstellen, weil die dritte unmittelbar aus den beiden anderen und Gleichung (36) folgt. Da dazu $\sum u_i z_i d_i = 0$ sein soll, hat das System insgesamt $(n-1)$ Freiheitsgrade, einen weniger als Ionengattungen.

Alle d_i müssen von Null verschieden sein. Denn wäre ein $d_i = 0$, so wäre nach Gleichung (35) $x = y$, d. h. der Nenner in Gleichung (35) wäre immer unendlich. Dies fordert aber, daß entweder $k = 0$ oder alle $d_i = 0$; beides würde auf $E =$ konst hinauskommen.

Ionen von mindestens drei verschiedenen z_i müssen anwesend sein, um bei $C =$ konst die Elektroneutralität zu halten, da alle Ionen desselben z_i beim Übergang $P' - P''$ ihre Konzentrationen nach Gleichung (36) in derselben Richtung ändern.

2. $\sum u_i z_i d_i \neq 0$

Jetzt ist nach dem vorigen auch $\sum (s_i/u_i) \neq 0$. Wir können deshalb dx/dE aus Gleichung (32) lösen und in Gleichung (30) einsetzen, wobei eine neue Differentialgleichung für $y(E)$ entsteht, deren Koeffizienten denen von Gleichung (31) proportional sein müssen. Demnach gilt:

$$-s_i z_i \sum\left(\frac{d_i}{z_i}\right)\sum u_i z_i d_i = u_i d_i \sum\left(\frac{s_i}{u_i}\right)\left(z_i \sum u_i d_i - \sum u_i z_i d_i\right), \quad (38)$$

$$s_i C \sum u_i z_i d_i = u_i \sum\left(\frac{s_i}{u_i}\right)\left(c_i' \sum u_i z_i d_i - d_i \sum u_i z_i c_i'\right) . \quad (39)$$

α) Ein $d_i = 0$

Wenn irgendein $d_i = 0$ ist, so muß das zugehörige s_i von Null verschieden sein, da sonst nach Gleichung (30) E konstant sein würde. Man sieht deshalb leicht aus Gleichung (38), daß $\sum (d_i/z_i) = 0$. Für alle anderen Ionen muß also nach Gleichung (38) entweder d_i oder der Klammerausdruck im rechten Gliede gleich Null sein. Letzteres kann aber höchstens für Ionen von einem einzigen z_i zutreffen.

Die gesuchte Bedingung ist demnach hier, daß alle $d_i = 0$, also $c_i' = c_i''$ außer für Ionen von einem einzigen $z_i = Z$.

Für $z_i \neq Z$ erhalten wir nach Gleichung (30)

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{s_i}{u_i c_i'} = E_d \text{ nach (Gr)} \quad (40)$$

und ferner durch Integration von Gleichung (31)

$$E = -\frac{RT}{ZF}\ln\left(1 + y\frac{Z\sum u_i d_i}{\sum u_i z_i c_i'}\right), \qquad E_d = -\frac{RT}{ZF}\ln\left(\frac{\sum u_i z_i c_i''}{\sum u_i z_i c_i'}\right). \tag{41}$$

Aus den gegebenen c_i' und c_i'' sind $E(y)$ durch Gleichung (41), samt $y(x)$ und s_i für $z_i \neq Z$ durch Gleichung (40) und (41) eindeutig bestimmt. Bei Einsetzen von Gleichung (40) in Gleichung (32) erhalten wir

$$\sum\left(\frac{s_i}{u_i}\right) = -CE_d,$$

was mit Gleichung (39) s_i für $z_i = Z$ ergibt. – Das System ist jetzt vollkommen definiert.

β) Alle $d_i \neq 0$

Die Koeffizienten von s_i in Gleichung (38) und (39) sind jetzt beide von Null verschieden. Wir können also s_i aus den beiden Gleichungen eliminieren und erhalten dabei

$$c_i' = d_i\left(K_1 - \frac{K_2}{z_i}\right). \qquad (= 36)$$

Dies ist die gesuchte Bedingung. Das System ist durch die gegebenen c_i' [oder d_i nach Gleichung (36)] nebst K_1 und K_2 bestimmt. Aus Gleichung (30), (31) und (36) erhalten wir

$$-s_i dx = u_i d_i \frac{RT}{z_i F}\frac{(K_1 + y)\left(\sum u_i z_i d_i - z_i \sum u_i d_i\right)}{\sum u_i z_i d_i (K_1 + y) - K_2 \sum u_i d_i}\, dy. \tag{42}$$

Wir erhalten s_i durch Integration von Gleichung (42) zwischen $x = 0$ und $x = 1$ nach (Gr) und nachher $x(y)$ aus derselben Gleichung durch Einsetzen des gefundenen s_i. $E(y)$ wird durch Integration von Gleichung (31) erhalten.

Hier findet man durch dieselben Überlegungen wie im Falle 1, daß das System n Freiheitsgrade besitzt, und daß Ionen von mindestens drei verschiedenen z_i anwesend sein müssen, um die Elektroneutralität samt $C =$ konst beibehalten zu können.

b) Verdünnte Lösung einwertiger Ionen

In diesem Falle sind $f(C)$ und $u_i(C)$ konstant, und Gleichung (I) nimmt die Form an

$$-\frac{s_i}{u_i} = c_i\frac{dE}{dx} + \frac{RT}{z_i F}\frac{dc_i}{dx}. \tag{43}$$

Summieren gibt

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{1}{C}\sum\frac{s_i}{u_i} = \frac{kRT}{F} = E_d \text{ nach (Gr)}, \tag{44}$$

wo k eine Konstante ist. Wir führen dE/dx aus Gleichung (44) in Gleichung (43) ein und integrieren

$$c_i = c_i' + d_i\left(\frac{e^{-kz_i x} - 1}{e^{-kz_i} - 1}\right). \tag{45}$$

$$d_i = (e^{-kz_i} - 1)\left(c_i' + \frac{s_i F}{u_i kRT}\right), \tag{46}$$

Beim Vergleich von Gleichung (45) mit der Henderson-Bedingung (Ha) finden wir, daß die Funktion $y(x)$ für positive und negative Ionen verschieden wird, wenn nicht

entweder alle $d_{i+} = 0$ oder alle $d_{i-} = 0$, (47)

was man auch aus Abschnitt IIa hätte voraussehen können.

Bei Gleichsetzen von d_i in Gleichung (46) und (Ha) erhalten wir nach Umformung

$$s_i = \frac{kRT}{F}\left(\frac{u_i c_i'' - u_i c_i' e^{-kz_i}}{e^{-kz_i} - 1}\right). \tag{48}$$

Die Bedingung (II), $\sum s_{i+} = \sum s_{i-}$ gibt schließlich

$$e^{-k} = \frac{\sum c_{i+}'' u_{i+} - \sum c_{i-}' u_{i-}}{\sum c_{i+}' u_{i+} - \sum c_{i-}'' u_{i-}}, \tag{49}$$

wo alle $c_{i+}'' = c_{i+}'$ oder alle $c_{i-}'' = c_{i-}'$ nach Gleichung (47). Jetzt ist $E(x)$ durch Gleichung (44) und (49), $y(x)$ durch Gleichung (45) und (Ha) samt s_i durch Gleichung (48) bestimmt.

III. C und E konstant

Für eine ideale Lösung geht Gleichung (I) über in

$$-s_i z_i = \frac{RT}{F} u_i d_i \frac{dy}{dx}. \tag{50}$$

Summieren gibt mit Berücksichtigung von Gleichung (II)

$$\frac{dy}{dx}\sum u_i d_i = 0, \tag{51}$$

was (abgesehen von der trivialen Lösung $y =$ konst; alle $c_i' = c_i''$) durch

$$\sum u_i d_i = 0; \qquad \sum u_i c_i' = \sum u_i c_i'' \tag{52}$$

befriedigt wird. Aus Gleichung (50) geht hervor, daß dy/dx konstant ist, d. h. nach (Gr) $y = x$. Jetzt werden die s_i aus Gleichung (50) erhalten, wodurch das System durch die einzige Bedingung (52) bestimmt ist.

Man sieht leicht ein, daß diese Überlegung in unveränderter Form für verdünnte Lösungen einwertiger Ionen gültig ist.

Zusammenfassung

Die allgemeinen Gleichungen für einen Zustand stationärer Diffusion zwischen zwei verschiedenen Elektrolytlösungen (Ionenkonzentrationen c_i' bzw. c_i'') werden abgeleitet, wobei die Planckschen Differentialgleichungen in modernisierter Form erhalten werden. Ferner wird untersucht, unter welchen Bedingungen eine stationäre Diffusion mit einer Hendersonschen Verteilung (jeder Teil der Zwischenschicht ist eine additive Mischung der beiden Grenzlösungen) verbunden ist. Diese Frage wird behandelt, teils für ideale Lösungen, teils für verdünnte Lösungen mit nur einwertigen Ionen, wo der Aktivitätskoeffizient f und die Funktionen f_λ und χ, die die Änderung der Ionenbeweglichkeit bestimmen, für alle Ionen dieselben Funktionen von der Gesamtkonzentration allein sind. Diese Bedingungen sind (außer den Neutralitätsbedingungen und den in jedem Falle gemachten Voraussetzungen, z. B. daß C oder E konstant sei)

I. C variabel	a. Ideale Lösung	1. E konstant	Keine weiteren Bedingungen
		2. E variabel	$c_i'/c_i'' = C'/C''$
	b. Verdünnte einwertige		$u_i = f_\lambda u_{0i}$ $\quad c_i'/c_i'' = C'/C''$
	c. Verdünnte einwertige		$u_i = f_\lambda(u_{0i} - \chi)$ $\quad c_i'/c_i'' = C'/C''$ samt alle $u_{i+} = U$, alle $u_{i-} = V$
II. C konstant E variabel	a. Ideale Lösung	1. Alle $c_i' \neq c_i''$	$c_i = (c_i'' - c_i')(K_1 - K_2/z_i)$,
		2. Ein $c_i' = c_i''$	alle $c_i' = c_i''$ außer für Ionen von einem einzigen $z_i = Z$
	b. Verdünnte einwertige		Alle $c_{i+}'' = c_{i+}'$ oder alle $c_{i-}'' = c_{i-}'$
III. C konstant E konstant	Ideale oder verdünnte einwertige		Keine weiteren Bedingungen

Herrn Professor Oskar Klein und Herrn Professor Arne Ölander bitte ich für wertvolle Diskussionen meinen Dank aussprechen zu dürfen. Herrn Professor C. Drucker danke ich für sprachliche Berichtigungen sowie für einige nützliche Literaturhinweise.

Verzeichnis der benutzten Symbole

A = Querschnitt des Rohres
C = Gesamtkonzentration der Ionen $= \Sigma c_i$
c_i = Konzentration
d_i = $c_i'' - c_i'$
E = inneres Potential
E_d = Diffusionspotential zwischen den Grenzlösungen
f_i, f = Aktivitätskoeffizient
f_λ = Funktion, durch Gleichung (8a, b) und (9) definiert
F = Faraday-Einheit
k = FE_d/RT in Gleichung (33) und (44)
k_1, k_2, k_3 = Konstanten in Gleichung (9)
K = Konstante in Gleichung (11)
K_1, K_2 = Konstanten in Gleichung (36)
l = Abstand von P' im Rohre
n = Anzahl der Ionengattungen
R = Gaskonstante
s_i = Maß des Ionenflusses nach Gleichung (I)
T = absolute Temperatur
u_i = Ionenbeweglichkeit (mit Vorzeichen)
U, V = durch Gleichung (26) definiert
x = standardisiertes Längenmaß nach Gleichung (1a)
y = Funktion, bestimmt durch Gleichung (Hb) und (Gr)
z_i = Ionenladung (mit Vorzeichen)
Z = eine bestimmte Ionenladung im Falle IIa 2α
γ_i, δ_i = Konstanten, durch Gleichung (Hb) und (3) bestimmt
$\tilde{\mu}_i$ = elektrochemisches Potential
χ = Funktion, durch Gleichung (8b) und (9) definiert
i = Index für das i-te Ion
$+, -$ = Index für ein positives bzw. negatives Ion
$'$, $''$ = in unendlich verdünnter Lösung
= im Behälter P' bzw. P''

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, April 1939.

(Eingegangen 22. April 1939)

Konstruktion einer 10-kW-Drehanoden-Röntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen[1])

Von Jürgen Beck

Zusammenfassung

Es wurde eine Röntgenröhre konstruiert, die im Dauerbetrieb mit 10 Kilowatt belastet werden kann. Es wurden Streuaufnahmen gemacht an Lösungen von *LiCl*, *LiBr* und *RbBr* bis zu den höchsten herstellbaren Konzentrationen, bei denen die Streuung des Lösungswassers stark zurücktritt. Die erhaltenen Resultate sind nicht verträglich mit der Annahme einer regellosen Verteilung der Ionen in der Lösung. Dagegen werden sie verständlich, wenn man dem Wasser eine (verzerrte) Gitterstruktur zuschreibt, in welche die Ionen zunächst eingebaut werden, die dann bei ganz hohen Konzentrationen in eine Struktur übergeht, welche der der festen wasserhaltigen Salze ähnlich ist.

1. Einleitung

Für viele Aufgaben der Feinstrukturforschung mit Röntgenstrahlen werden die Belichtungszeiten bei Verwendung üblicher Röhren mit fester, wassergekühlter Anode, die Leistungen von etwa 1 kW des Elektronenstromes maximal aushalten können, unerträglich lang. Die Leistungsgrenze derartiger Röhren ist dadurch gegeben, daß erfahrungsgemäß je mm² Brennfleck 80 Watt Leistung maximal aufgenommen werden können, der Brennfleck aber nicht beliebig groß werden darf; denn alle Röntgenstrahlung, die außerhalb des durch das Blendensystem der Kammer beschränkten Bereichs entsteht, kann nicht ausgenützt werden.

Eine Steigerung der Querschnittsbelastung im Brennfleck über die Leistung von 80 Watt/mm² hinaus ist nur möglich durch die Anwendung einer beweglichen Anode, die die in der Zeiteinheit im Brennfleck einfallende Wärmemenge durch ihre Eigenbewegung trotz scharfer Fokusierung über eine größere Fläche verteilt. Die übliche Konstruktion, dieses Ziel zu erreichen, ist die Drehanode: Die Anode ist tellerförmig gestaltet und rotiert, der Brennfleck liegt, meistens als Strichfokus, am Rande des Tellers.

A. Bouwers (1) veröffentlichte 1929 die Konstruktion einer derartigen Röhre, die unter dem Namen „Rotalix" als medizinische Diagnostikröhre viel Anwendung fand. Die Rotalix, wie auch die späteren Konstruktionen „Turbix" und „Pantix", ist eine abgeschmolzene Glasröhre, deren Drehanode nur geringfügig durch Wärmestrahlung sich kühlen kann und die durch ein von außen wirkendes Drehfeld gedreht wird. Für sehr kurze Zeiten, in der Größenordnung von einer Sekunde, können diese Röhren Belastungen von 10 kW und mehr aufnehmen, werden die Belichtungszeiten länger, nimmt die Belastbarkeit sehr schnell ab. Beispielsweise nimmt eine solche Röhre, die bei 1 sec Belastungsdauer 10 kW aufnimmt, bei 10 sec Arbeitszeit nur etwa 3,5 kW und bei 100 sec nur mehr 1,5 kW auf. Dieses Verhalten ist darin begründet, daß die Wärmeabstrahlung aus der Drehanode nicht entfernt die Wärmezufuhr durch den auffallenden Elektronenstrom ausgleichen kann.

Bei der hohen Strahlungsintensität genügt diese kurzzeitige Belastbarkeit für die Zwecke der Diagnostik in den meisten Fällen. Der Arzt verwendet ja diese Röhren, weil sie Momentaufnahmen ermöglichen und so bei der Aufnahme bewegter Organe, etwa des Herzens, keine Unschärfe der Aufnahme durch die Bewegung hervorgerufen wird.

Derart kurze Belichtungszeiten genügen aber auch bei der Strahlungsintensität einer 10-kW-Röntgenröhre in der Feinstrukturforschung nicht. Die Höchstbelastung muß hier als Dauerbelastung auf die Röhre gegeben werden können. Die der Drehanode durch den Elektronenstrom zugeführten Wärmemengen müssen also laufend wieder weggeführt werden. Die einfachste und zuverlässigste Weise, dieses Ziel zu erreichen, ist, die Drehanode als Hohlkörper zu bauen und von Wasser durchfließen zu lassen. Der Zu- und Abfluß des Kühlwassers ist nur durch die Welle möglich, so daß man jetzt gezwungen ist, die Welle vakuumdicht aus dem Entladungsraum herauszuführen. Da eine über lange Zeiten absolut dichte Durchführung vorläufig nicht existiert, muß man gleichzeitig vom Prinzip der geschlossenen Röhre abgehen und eine offene, dauernd an der Pumpe liegende Röhre bauen. Da weiter die bewegten Massen bei der hohlen, wasserdurchflossenen Anode wesentlich größer sind als bei der flachen Scheibe der ungekühlten Anode, und die schwerere Lagerung und vor allem die Dichtung, die nie ganz reibungsfrei ist, in ganz anderem Maße Erschütterungen aus der rotierenden Anode auf das Gehäuse übertragen, scheidet auch das Glas als Baustoff für den Röhrenkörper von vornherein aus.

Die Notwendigkeit, die Drehanode zu kühlen, erzwingt also die Abkehr von der geschlossenen Glasröhre zugunsten der offenen Metallröhre.

Für die Abdichtung der Wellendurchführung gibt es verschiedene Konstruktionen: Stintzing (2) verwendet gefettete, durch Kugellager entlastete Schliffe, E. Pohl (3) schlägt biegsame Metallverbindungen (Federungskörper) vor, A. Müller (4a, b, c) hat in Zusammenarbeit mit

[1]) Dissertation der Universität Berlin 1939.

R. E. Clay (4d) eine Konstruktion veröffentlicht, bei der die Vakuumdichtung durch mehrere hintereinandergestellte und besonders imprägnierte Hutmanschetten aus Leder erfolgt, die durch metallene Ringe, ein System von federnden Körpern und eine Stopfschraube kräftig an die Welle angepreßt werden, wobei eine Vorpumpe noch zwischen den Manschetten abpumpt.

2. Beschreibung der vorliegenden Röhre

a) Lagerung und Dichtung der Welle

Die vakuumdichte Abdichtung der Drehanodenwelle der hier beschriebenen Röhre wird erreicht mittels zwei hintereinandergestellter, handelsüblicher Hutmanschetten aus einer Mischung von Buna und Lederfasern, die von Carl Freudenberg, Weinheim/Bergstraße, Simmerwerk, hergestellt werden. Um den Hut dieser Manschetten ist eine kleine Spiralfeder (sog. Simmerring) gelegt, die in Verbindung mit dem Luftdruck die Manschette an die Welle andrückt. Ebensolche Manschetten dichten auch jene Bauteile gegen die Welle ab, durch die das Kühlwasser zufließt.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch dieses Dichtungssystem und die Lagerung der Welle und erläutert zugleich den konstruktiven Aufbau des Unterteils der Röhre. Zum leichteren Verständnis der Fig. 1 sei bemerkt: Alle mit der Welle verbundenen Teile, die also die Rotation der Anode mitmachen, sind von links oben nach rechts unten schraffiert, alle stillstehenden Teile des Gehäuses und der Dichtung haben rechtwinklig dazu liegende Schraffur. Die Dichtungsmanschetten der Wasserkammern und der Vakuumräume sind kreuzweise schraffiert.

Die Röhre steht auf drei kräftigen Füßen aus Siluminguß, die an dem mit „Wellengehäuse"

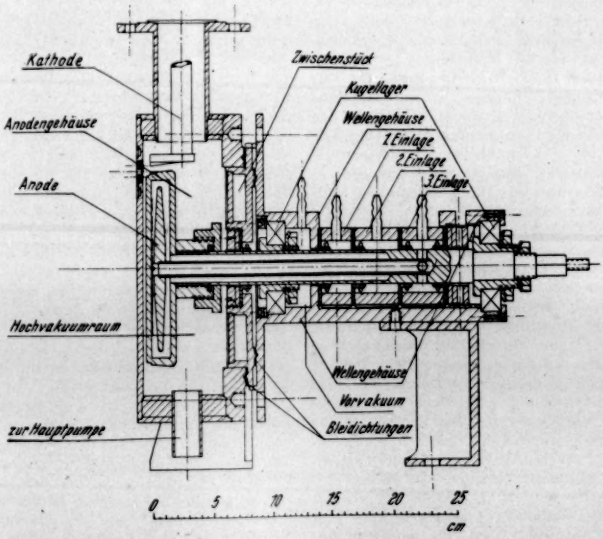


Fig. 1. Schnitt durch Wellenlagerung, Dichtung und Anode sowie den Entladungsraum der Drehanodenröntgenröhre. 1/4 natürlicher Größe.

bezeichneten Gehäuseteil ansetzen, und die fest mit der gußeisernen Fundamentplatte der Apparatur, auf der auch der Antriebsmotor der Drehanodenwelle steht, verschraubt sind. Im Wellengehäuse ist die Welle mit Vakuumdichtung und Kühlwasserzuführungen gelagert.

Rechts in der Zeichnung ist das freie Ende der Welle sichtbar, auf das die Motorkupplung, eine handelsübliche elastische Lederkupplung, direkt aufgesteckt wird. Nach links anschließend sitzt auf der Welle ein genau passender Ring, der mit dem inneren Ring des dort befindlichen äußeren

Kugellagers fest verschraubt ist und der durch eine Mutter auf der Welle gehalten wird. Löst man diese Mutter, so kann man ohne weitere Schwierigkeiten die Welle mit mäßigem Druck aus diesem Lager, den Dichtungen und dem zweiten Kugellager nach links herausschieben.

Das eben erwähnte äußere Kugellager ist mit seinem Außenring in das Wellengehäuse direkt eingepaßt und wird dort durch einen vorgeschraubten Ring gehalten.

Von diesem Kugellager nach links in der Zeichnung fortschreitend kommen wir zu einer Stopfschraube, deren Muttergewinde innen in das Wellengehäuse geschnitten ist, und die ringförmig die Welle umgibt. Sie ist radial von 4 Bohrungen durchbohrt, von denen jeweils immer mindestens eine durch einen oben im Wellengehäuse eingefrästen Schlitz zugänglich ist. Durch einen Stift, den man durch diesen Schlitz hindurch in eine der Bohrungen steckt, kann die Stopfschraube betätigt werden. Sie dient dazu, die drei „Einlagen" mit den vier dazwischen befindlichen Manschetten fest zusammenzudrücken und gegen die Rückwand des Wellengehäuses zu pressen, so daß die Manschettenränder fest und vor allem dicht in das Gehäuse und die Einlagen eingespannt sind. Die Einlagen und die anschließenden Gehäuseteile tragen zueinander passende Nuten und Federn, um die Abdichtung der Manschettenränder vollkommen zuverlässig zu erreichen.

Die drei Einlagen erfüllen folgende Aufgaben: Durch den Stutzen der 3. Einlage fließt das Kühlwasser ein. Es tritt dann durch 4 Öffnungen in das innen in der Welle liegende Rohr von 1 cm lichter Weite, durchströmt dieses und die anschließende Drehanode und fließt durch die hohle Welle wieder zurück, tritt durch abermals 4 Öffnungen in die 2. Einlage und verläßt durch deren Stutzen wieder die Röhre. Die 1. Einlage nimmt etwa durch die Manschette durchtretendes Kühlwasser auf, das so nicht in das Vorvakuum gelangen kann, und dient außerdem als Reserve für das Vorvakuum. Sollte nämlich bei einer längeren Aufnahme die Manschette zwischen 1. Einlage und Vorvakuum, die ja durch den Luftdruck besonders kräftig angepreßt wird und damit besonderer Abnutzung unterliegt, undicht werden, so kann man die Vorpumpe auch noch am Stutzen der 1. Einlage absaugen lassen und so das Vorvakuum halten, ohne die Aufnahme zur Auswechslung der Dichtungen abbrechen zu müssen. Die Lebensdauer der Manschetten ist allerdings derart groß, daß bis jetzt, nach 500 Stunden Betriebszeit insgesamt, noch keine wesentlichen Abnutzungsspuren festzustellen sind, und die Notwendigkeit, die 1. Einlage zum Vorvakuum mit heranzuziehen, noch nie eingetreten ist.

Als nächster Raum folgt als Teil des Wellengehäuses die Vorvakuumkammer. In ihr befindet sich der Sitz für das zweite, innere Kugellager, dessen äußerer Ring fest am Gehäuse eingespannt ist durch einen Schraubring. In den inneren Ring dieses Kugellagers ist wieder ein Paßring eingesetzt und durch Verschraubung gesichert, der seinerseits auf die hier etwas verstärkte Welle genau aufgepaßt ist, die unter mäßigem Druck aus ihm herausgeschoben werden kann.

Der Sitz des inneren Kugellagers ist gleichzeitig das Ende des Wellengehäuses. Auf dieses Ende ist eine große kreisförmige Scheibe von 240 mm äußerem Durchmesser weich aufgelötet. Nahe der Peripherie dieser Scheibe befinden sich rund herum 16 Löcher. Hier verbindet ein Kranz von ebensoviel Bolzen und Muttern das Wellengehäuse mit dem Anodengehäuse. Zwischen beiden befindet sich noch das „Zwischenstück", in dem die letzte, Vorvakuum und Hochvakuum trennende Manschette sitzt. Im Zwischenstück ist ferner ein Kühlkanal vorgesehen. Die Fugen Wellengehäuse-Zwischenstück und Zwischenstück-Anodengehäuse werden durch flache Bleiringe in Verbindung mit sich entsprechenden Nuten und Federn an den Gehäuseteilen gedichtet. Unter dem Druck der 16 Muttern ist diese Dichtung vollkommen zuverlässig.

Alle bisher behandelten Teile außer der Welle und den Kugellagersitzringen auf der Welle sowie dem Anodengehäuse wurden aus Walzmessing gefertigt und weich gelötet, soweit Lötungen erforderlich waren. Die Welle und die Kugellagersitzringe sind aus Stahl.

Das Anodengehäuse ist aus einem massiven Rundstahlstück herausgedreht. Das Rohr für den Pumpenanschluß und das für den Anschluß der Kathode sind eingeschweißt. Das Anodengehäuse trägt an seiner Stirnwand das von einem Kühlkanal umgebene Fenster, das in der bekannten Konstruktion von Ott (5) gehalten ist. Die eingesetzte Aluminiumfolie hat eine Dicke von 26 μ. Die Außenfläche der Stirnwand des Anodengehäuses hat von dem Brennfleck einen Abstand von 10 mm bis Vorderkante-Strichfokus und 25 mm bis zu dessen Hinterkante. Dies ist also der kleinstmögliche Abstand vom Strahlungsursprung, in dem Kammern oder Monochromator aufgestellt werden können.

b) Die Anode

Die Anode ist aus Kupfer und hat 150 mm Durchmesser bei 25 mm Dicke. Der Brennfleck liegt als Strichfokus von 15 × 1 mm auf dem äußeren Umfange der Anodenscheibe, parallel

zur Anodenachse. Diese Anordnung des Brennflecks hat gegenüber der auch oft angewandten Möglichkeit, den Strichfokus radial nahe der Peripherie auf die Stirnwand der Drehanode zu legen, den doppelten Vorteil, daß erstens die Umfangsgeschwindigkeit der Anode über die ganze Länge des Brennflecks konstant ist, und daß zweitens durch die Zentripetalbeschleunigung das Kühlwasser dem Anodenumfang zusätzlich angepreßt wird, so daß hier der Wärmeübergang aus dem Anodenmaterial in das Kühlwasser unter besonders günstigen Voraussetzungen erfolgt. Eine innen in die Anode eingesetzte Scheibe unterstützt einen möglichst glatten und wirbelfreien Wasserfluß in der Anode.

Zum Einbringen dieser Wasserführung in den Anodenteller mußte dieser aus zwei Teilen zusammengesetzt werden, deren Trennfuge ziemlich dicht am Anodenrand liegt. Diese Trennfuge wurde mit Silber gelötet, da Weichlot wegen der Wärmebeanspruchung ungeeignet erschien, normales Hartlot (Schweißbronze) aber keine vakuumdichte Verbindung herstellte.

Die Anode ist mit einem angesetzten Schraubstutzen auf die Welle aufgeschraubt. In einer Eindrehung am Ende dieses Stutzens liegt ein Bunaring, der durch eine Überwurfmutter und einen als Stempel wirkenden Messingring fest in die Schraubfuge zwischen Welle und Anodenstutzen hineingepreßt wird. Dadurch wird diese Fuge vakuumdicht geschlossen, und es ist so möglich, diese Kupferanode jederzeit gegen eine andersartige auszuwechseln, wenn man mit der charakteristischen Strahlung anderer Elemente arbeiten will.

Der Rand der Anode ist schwach konisch gedreht, so daß der 15 mm lange Strichfokus durch die Perspektive auf 1 mm verkürzt erscheint.

c) Die Kathode

In Fig. 1 ist noch schematisch der Glühdrahthalter der Kathode eingezeichnet. Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch die Kathode und alle mit ihr zusammengehörigen Bauteile.

Der „Kathodenfuß" ist aus Messing. Er wird mit 8 Schrauben auf den Hals des Anodengehäuses aufgeschraubt. Die vakuumdichte Verbindung dieser Stelle erfolgt wieder durch einen flachen Bleiring sowie Nute und Feder. Statt des Bleiringes kann man hier auch einen der von Leybold hergestellten Bunaringe von 55 mm Durchmesser verwenden.

In den Kathodenfuß ist der Porzellanisolator mit Pizein eingekittet, auf den der „Kathodenkopf", wieder aus Messing, ebenso aufgekittet wurde. Der Kathodenkopf wurde ursprünglich als Siedegefäß ausgebildet und später noch mit drei Kühlrippen ausgerüstet. Er erwärmt sich auch bei stundenlangem Vollbetrieb nur unwesentlich.

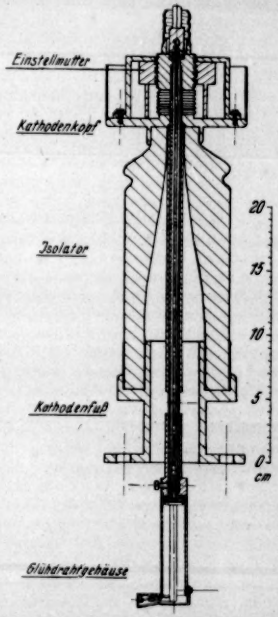


Fig. 2. Schnitt durch die Kathode. $^1/_4$ natürlicher Größe.

d) Kathodenschaft und Heizstromzuführung

Da einerseits durch die beiden Kittstellen und die zusammendrückbare Dichtung am Kathodenfuß der Abstand Anode-Kathodenkopf nicht als unbedingt feststehend angesehen werden kann, andererseits aber der Abstand Glühfaden-Anode möglichst konstant und leicht reproduzierbar 4 mm betragen sollte, wurde Wert darauf gelegt, diesen Abstand von außen nachregulieren zu können. Dies wurde durch folgende Konstruktion erreicht: In die Grundplatte des Kathodenkopfes ist ein Messingrohr starr eingeschraubt, das nach unten in den Isolator hineinragt. Oberhalb wurde auf die Grundplatte ein Federungskörper aufgelötet, der eine Schraube trägt. Durch eine Einstellmutter kann diese Schraube auf- und abwärts bewegt

werden. In die Schraube ist ein zweites Messingrohr eingesetzt, das in dem zuerst erwähnten Rohr gleitet und so von diesem geführt wird. An dieses zweite Rohr ist unten die Glühfadenhalterung angesetzt.

Ferner liegt in diesem inneren Rohr ein Stahlstab, der, durch Asbestpackungen von dem umgebenden Rohr wärmebeständig elektrisch isoliert, oben die Einstellschraube durchbricht, um in einer Abschlußmutter zu enden, die gegen die Einstellschraube vakuumdicht und elektrisch isoliert abschließt mittels einer Bunascheibe und Pizeinkittung.

e) Der Glühdraht

Fig. 3 zeigt die Glühdrahteinspannung im Schnitt in etwa $^3/_4$ natürlicher Größe. Die mittler Klemme ist an dem den Heizstrom zuführenden Stahlstab befestigt, die beiden seitlichen Klemmen sind aus dem massiven Kupferklotz, der zum Glühdrahtgehäuse verarbeitet wurde, herausgearbeitet. Zwischen diesen 3 Klemmen sitzen zwei je 7,5 mm lange koaxial eingespannte Glühdrähte, die aus je 18 Windungen von 1 mm Durchmesser eines 0,3 mm starken Wolframdrahtes bestehen. Sie liefern einen Emissionsstrom von 250 mA.

Die Glühdrähte werden auf einer kleinen Windemaschine gewunden, die im wesentlichen aus einer Schraube besteht von der Ganghöhe einer Windung und der Drahtführung.

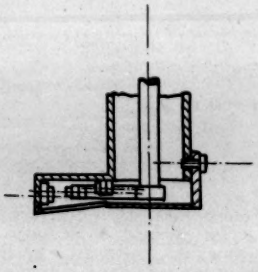


Fig. 3. Schnitt durch die Glühfadeneinspannung. Etwa $^3/_4$ natürlicher Größe.

Bei voller Emission haben die Glühfäden eine durchschnittliche Lebensdauer von etwa 70 Stunden.

f) Die Fokusierung

Der emittierte Elektronenstrom wird ähnlich wie bei der eingangs erwähnten Röhre von A. Müller und Clay durch ein geschlitztes Kupferblech auf die Anode fokusiert. Das Kupferblech ist 1 mm dick und steht 1 mm vor dem Glühfaden. Der Schlitz ist 15 mm lang und mit schräg gefeilten Rändern versehen, so daß er auf der der Anode zugekehrten Seite des Bleches

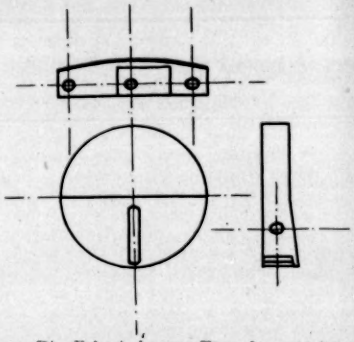


Fig. 4. Die Fokusierkappe. Etwa $^3/_4$ natürlicher Größe.

2,5 mm breit ist, auf der dem Glühfaden zugekehrten 4,5 mm. Fig. 4 zeigt diese Fokusierungskappe in etwa $^3/_4$ natürlicher Größe. Die auffällige Schräglage des Glühfadens, die in der Fig. 3 in der Staffelung der drei Klemmen und hier in der Fig. 4 in der Schrägführung des vorderen, den Schlitz tragenden Teiles der Fokusierkappe zum Ausdruck kommt, wurde angewandt, um trotz der leicht konischen Form des Drehanodenrandes den Glühfaden über die volle Fokuslänge von 15 mm der Anode parallel zu führen und so über den ganzen Strichfokus gleiche Verhältnisse zu haben.

Blickt man jetzt kurz zurück auf die Fig. 1, wo ja die in Fig. 3 und 4 dargestellten Teile schematisch schon in ihrer Lage zur Anode eingezeichnet sind, so erkennt man, wie die Fokusierkappe durch ihre Form auch noch den Raum über ihr, im wesentlichen also die Innenwand des Porzellanisolators, gegen vom Brennfleck und seine Umgebung ausgehende Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen schützt. Der Isolator bleibt dementsprechend auch im Betrieb vollkommen kühl.

g) Der Antrieb der Drehanode

Die Anode wird gedreht von einem Gleichstromelektromotor von 1 PS Leistung, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit durch einen Regelwiderstand zwischen 1200 und 1800 Umdr./min einstellbar ist. Er ist mit der Drehanode direkt gekuppelt.

h) Die Vakuumpumpen und die Aufstellung der Röhre

Die Röhre steht auf einem dreibeinigen, 150 cm hohen Tisch, unter dem die Pumpen ihren Platz haben. Über der Platte dieses Tisches hängt an der Mauer des Raumes vor der Stirnwand der Röhre eine kleinere Tischplatte, die für den Monochromator und die Aufnahmekamera eine von den Erschütterungen, die als Folge der Anodenrotation von der Röhre ausgehen, freie Standfläche bietet.

Als Vakuumpumpen werden eine Leybold-Hg-Diffusionspumpe Modell E als Hauptpumpe und eine Leybold rotierende Ölpumpe, Modell XI, als Vorpumpe verwendet. Das damit erreichte Vakuum liegt bei 10^{-5} mm Hg. Eine Überwachung des Vakuums ist während des Betriebes durch ein angebautes Mc-Leod-Manometer laufend möglich. Um die Bildung von Amalgam auf der kupfernen Anode zu vermeiden, ist zwischen der Hauptpumpe und der Röhre ein Ausfriergefäß eingebaut. Da Glas wiederholt zu Bruch ging, wurde ein Stahlgefäß entwickelt, das 75 ccm flüssiger Luft faßt und damit eine Stunde auskommt.

i) Stromquelle, Strahlungsintensität und Belastbarkeit der Röhre

Der hochgespannte Gleichstrom wird einem handelsüblichen Siemens-Halske-Drehstromtransformator vom Typ „Gigantos" entnommen. Bis zu einer Spannung von 40 kV liefert dieser Transformator eine Stromstärke von 250 mA im Dauerbetrieb. Bei höheren Spannungen geht die Stromstärke zurück.

Als Maßstab für die erreichte Intensität der Strahlung mag etwa die Angabe dienen, daß die Feinstrukturaufnahme eines Platindrahtes in einer Debye-Scherrer-Kammer von 57,6 mm Filmdurchmesser und unter Verwendung einer Strichblende von 0,5 × 4 mm bei 25 kV Spannung und 250 mA Stromstärke eine Belichtungszeit von 3 min erforderte, wobei die Röntgenstrahlung noch durch 20 μ Nickelfolie gefiltert wurde, die entstandene Cu_K-Strahlung also noch zu etwa 50 Proz. in dem Filter absorbiert wurde.

Die höchste Belastung, die bis jetzt auf die Röhre gegeben wurde, war 40 kV und 250 mA, also 10 kW. Es ist dies die Leistungsgrenze des Transformators.

Die Röhre wurde in der mechanischen Werkstatt des Max-Planck-Instituts der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften von dem Mechanikermeister des Institutes, Herrn Geismann, gebaut.

3. Untersuchung der Streuung von Cu_K-Röntgenstrahlen durch Ionen

a) Experimentelles

Für die in diesem zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit geschilderten Versuche wurde die eben beschriebene 10-kW-Drehanoden-Röntgenröhre mit nur 16 kV bei einer Stromstärke von 250 mA betrieben. Die Spannung wurde so niedrig gehalten, um von vornherein möglichst monochromatische Strahlung zu bekommen. Zur weiteren Monochromatisierung wurde noch mit 20 μ Nickelfolie gefiltert.

Die Aufnahmekammer war eine universelle Röntgenstrukturaufnahmekammer von Carl Leiß (10), die mit den zugehörigen Strichblenden von 0,5 × 4 mm verwendet wurde. (Die erwähnte Kammer war in der üblichen Ausführung nicht ohne weiteres brauchbar, da einige Teile des sehr eng gebauten Gehäuses Ausgangspunkte einer sehr kräftigen Streustrahlung waren, andere Gehäuseteile wieder Teile des Filmes abdeckten. Die Kammer mußte dementsprechend umgebaut werden.) Der Filmträger dieser Kammer hat einen Durchmesser von 86,1 mm (1° Streuwinkel entsprechen $^3/_4$ mm auf dem Film). Die Filme waren Agfa-Laue-Röntgenfilme, die mit Agfa-Rapid-Entwickler 5 min lang entwickelt wurden.

Die Lösungen, die untersucht werden sollten, befanden sich in Glasröhrchen von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke, die von der Firma Hanff und Buest in Berlin geliefert wurden. Die Röhrchen waren in den hohlen Objektträger der Kammer mit ihrem oberen Ende eingekittet, standen senkrecht und waren unten offen. Aus einem auf den Objektträger aufgekitteten Vorratsgefäß floß die Lösung allmählich durch das Röhrchen aus.

b) Untersuchte Lösungen

Die Wahl der Verbindungen, die zur Untersuchung gelangten, erfolgte nach folgenden Überlegungen:

1. Will man ungestört von der Streuung durch die Wassermoleküle die Streuung durch die gelösten, in Ionen dissoziierten Salze beobachten, so muß man möglichst viele und möglichst schwere Ionen in der Lösung haben.
2. Die Streuung durch das eine Ion muß entweder ebenso groß sein wie die durch das andere, oder die durch das eine muß vernachlässigbar klein sein gegen die durch das andere, will man Komplikationen durch Überlagerung der beiderseitigen Streuwirkungen vermeiden.

Tabelle I

Salz	Streuendes Ion	Konzentration (mol/l)	Aequivalenter Druck (Atm)	Wasserdichte (mol/l)	Streuvermögen Ion / Streuvermögen H_2O
LiCl	*Cl* 35,5 (17)	13,3	297	38	1,6
		10,6	237	42	1,1
		8,0	179	45	0,8
		5,3	118	49	0,5
LiBr	*Br* 80 (35)	12,3	276	39	6,0
		9,2	207	43	4,1
		6,15	137	47	2,5
		4,0	90	50	1,5
RbBr	*Rb* 85 (37) und *Br* 80 (35)	5,16	$2 \cdot 113 = 226$	43	4,9
		2,58	$2 \cdot 56{,}5 = 113$	49	2,1

Diese Gesichtspunkte führten zur Wahl von *LiBr*, *LiCl* und *RbBr*. Tabelle I gibt an, welche Konzentrationen in den untersuchten Lösungen dieser Salze bestanden, und nennt die wichtigsten Daten dieser Lösungen.

Die Spalte 1 der Tabelle I nennt das Salz, die Spalte 2 das Ion dieses Salzes, das hauptsächlich die Streuung der Röntgenstrahlen verursacht. Die nicht eingeklammerte Zahl, die bei diesem Ion steht, ist das Atomgewicht, die eingeklammerte die Elektronenzahl des Atoms. In der Spalte 3 ist die Salzkonzentration in mol/l der Lösung angegeben. Die Angaben der Spalte 4 „Äquivalenter Druck" geben einen Anhalt für die gegenseitigen Abstände der Ionen. Sie sind so zu verstehen, daß sie angeben, wie groß der Druck in Atm. eines einatomigen Gases sein müßte, dessen Atome in gleicher Dichte über den Raum verteilt sein würden wie die Ionen in den Lösungen. Es liegt ja nahe, die Lösungen mit komprimierten Gasen zu vergleichen und von ihnen ähnliche Streueffekte zu erwarten. Die Spalte 5 gibt an, wieviel mol Wasser in je 1 Liter der Lösung enthalten sind. Zusammen mit Spalte 3 geben die Zahlen dieser Spalte einen Anhalt für das Mengenverhältnis zwischen dem Salz und dem Wasser. Die Spalte 6 endlich zeigt, wie weit die Streuung des Wassers gegenüber der durch die Ionen zurücktritt bzw. überwiegt. Man sieht aus den Zahlen dieser Spalte, daß beim *LiCl* die Wasserstreuung immer noch von Bedeutung ist, während diese bei den beiden andern Salzen, besonders *LiBr*, keine Rolle mehr spielt.

Die Belichtungszeiten betrugen für Wasser 35 min, für die jeweils konzentriertesten Lösungen von *LiCl* 105 min, *LiBr* und *RbBr* 165 min. Die Zeiten für die schwächer konzentrierten Lösungen wurden dem Konzentrationsverhältnis entsprechend gestaffelt.

c) Untersuchungsergebnisse

Die konzentrierten Lösungen von *LiCl* und *LiBr* zeigen zwei Maxima zwischen 20 und 32° und ein drittes, sehr schwaches Maximum bei ungefähr 64°, *RbBr* einen breiten Ring zwischen 22° und 30°, und ein Begleitmaximum bei 61°. Um das Werden dieser Maxima bei wachsender Konzentration verfolgen zu können, wurden die Aufnahmen photometriert. Die Fig. 5–7 zeigen zusammengefaßt die Photometerkurven, wobei zu den Kurven der *LiCl*-Lösungen noch die des H_2O hinzugefügt wurde.

Die Photometerkurven lassen einen allmählichen Übergang aus der Streuungsweise des Wassers zu der der konzentrierten Salzlösung erkennen. Von der niedrigst konzentrierten der hier untersuchten Lösungen bis zum Wasser besteht ein vollkommen gleichmäßiger Übergang, wie Prins (6 und 7) und Good (8) gezeigt haben. Das Hauptmaximum des Wassers beherrscht offensichtlich bei den in dieser Untersuchung hier niedrigsten Konzentrationen noch die Streukurve der Lösungen, obwohl beim *LiBr* 4,0 mol/l und beim *RbBr* 2,58 mol/l das Streuvermögen der Ionen das des Wassers schon weit überwiegt.

Je höher die Konzentration der Ionen steigt, um so deutlicher sieht man, wie sich an Stelle des H_2O-Maximums die neuen Maxima herausschieben. Außerdem zeigt sich von etwa 5 mol/l Konzentration ab bei allen drei Salzen (bei *RbBr* 2,5 mol/l) ein drittes flaches Begleitmaximum.

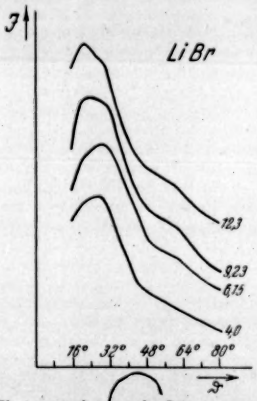


Fig. 5. Photometerkurven der Lösungen von *LiBr*. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die Konzentration der Lösung in mol/l. Die Kurven wurden zusammengestellt ohne Rücksicht auf die absoluten Intensitätsverhältnisse.

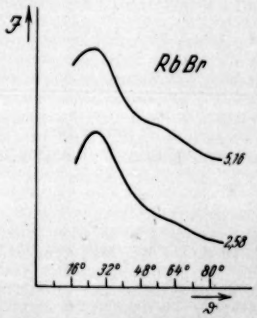


Fig. 7. Photometerkurven der Lösungen von *RbBr*. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die Konzentration der Lösung in mol/l. Die Kurven wurden zusammengestellt ohne Rücksicht auf die absoluten Intensitätsverhältnisse.

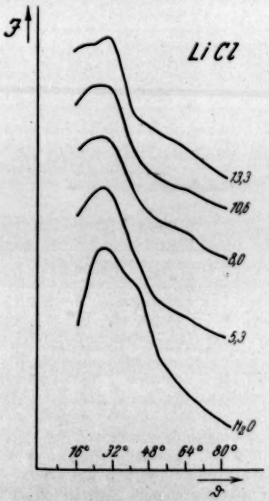


Fig. 6. Photometerkurven der Lösungen von *LiCl* und bei H_2O. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die Konzentration der Lösung in mol/l. Die Kurven wurden zusammengestellt ohne Rücksicht auf die absoluten Intensitätsverhältnisse.

d) Diskussion der Ergebnisse

Im Zusammenhang mit der Erklärung für die Bedeutung der Spalte 4 in Tabelle I war darauf hingewiesen worden, daß es naheliegend sei, von diesen Ionenlösungen ähnliche Streuwirkungen zu erwarten wie von komprimierten Gasen. Mit abnehmender Konzentration nehmen die Ionenabstände zu, und man sollte demnach eine Verschiebung der Maxima nach kleineren Winkeln erwarten. Sieht man sich die Lage der Maxima daraufhin bei den Lösungen des *LiBr* an, so zeigt sich aber, daß bei einer Änderung der Konzentration von 12,3 mol/l auf 6,15 mol/l keines der 3 Maxima sich verschoben hat, obgleich einer Konzentrationsänderung um den Faktor $^1/_2$ eine Verschiebung um $1/\sqrt[3]{2} = 1/1{,}26$ entspräche. Das Maximum, das anfangs bei etwa 32° liegt, müßte also auf rund 24° gelangen, und das von rund 64° auf 48°. Derartige Verschiebungen sind bei einem Gase (Äthyläther) von Noll (9) beobachtet worden. Hier bei den verschiedenen konzentrierten Lösungen des *LiBr* sieht man nichts Derartiges, ebensowenig wie beim *RbBr* oder beim *LiCl*, bei dem nur der verhältnismäßig stärkere Anteil des H_2O an der Gesamtstreuung eine Änderung des Hauptmaximums vortäuscht. Das Experiment zeigt also unerwarteterweise, daß für die Röntgenstreuung ein Vergleich der Ionen

mit Gasmolekülen unter hohem Druck nicht zulässig ist.

Herr Dr. Menzer machte nun im Kolloquium die Bemerkung, daß es vermutlich besser sein dürfte, die Lösungen mit Legierungen zu vergleichen. Hier bleibt in manchen Fällen bei Zusetzen eines zweiten Bestandteiles das ursprüngliche Gitter erhalten, während auf diesen Gitterplätzen die Atome des ersten Bestandteiles in regelloser Weise durch die Atome des zweiten Bestandteiles ersetzt werden. In einem solchen Falle ergibt die Röntgenaufnahme Linien, die in ihrer Lage nur für das Gitter charakteristisch sind und nur an ihrer Intensität erkennen lassen, daß die ursprünglichen Atome zum Teil durch andere ersetzt worden sind. Geht man nun von dem Gesichtspunkt aus, daß die Flüssigkeit, im hier vorliegenden Fall also das Wasser, eine quasikristalline Struktur besitzt, so wird man die Ionenlösung zunächst beschreiben wollen als „Wasserkristall", in dem Gitterplätze des Wassergitters mit Ionen besetzt wurden. So versteht man zunächst, wie bei steigender Konzentration das Interferenzbild des Wassers im wesentlichen erhalten bleiben kann. Geht man aber zu höheren und höchsten Konzentrationen über, so kommen neue Intensitätsmaxima in den Vordergrund. Es zeigte sich nun, daß die in der konzentrierten Lösung des *LiCl* auftretenden Interferenzen sich mit Linien decken, die H. Ott (11) und später Sterling B. Hendricks (12) für Kristalle der Zusammensetzung $LiCl \cdot H_2O$ gefunden haben. Eigene Kontrollaufnahmen für $LiBr \cdot H_2O$[1]) und *RbBr* zeigten, daß dieselbe Beziehung auch bei diesen Salzen besteht.

Die Kontrollaufnahme an *RbBr* wurde gemacht an Kristallen, die auf einem mit konzentrierter *RbBr*-Lösung getränkten Papierstreifen aus konzentrierter Lösung auskristallisiert waren. Die Interferenzen sind die des gleichen kubisch-flächenzentrierten Gitters, das Davey (13) für wasserfreie *RbBr*-Kristalle fand: (100) bei 25,7°, (110) bei 36,4°, dann sehr schwach (111) und (200), und bei 60° (210), bei 65° (211), etwas kräftiger.

Die Aufnahme wurde gemacht, um sicher zu gehen, daß keine wasserhaltige Form eines *RbBr*-Kristalls auftritt.

Die Vorgänge in den wässerigen Ionenlösungen lassen sich zusammenfassend an Hand der Röntgeninterferenzen wie folgt deuten: Bei geringen Konzentrationen bleibt das H_2O-Maximum erhalten, d.h. das Wasser baut die Salzionen in sein Gitter ein.

Bei Konzentrationen zwischen 4 und 5 mol/l bei *LiCl* und *LiBr*[1]), unterhalb 2,5 mol/l bei *RbBr*, beginnen die Salzionen, ihre Gitter aufzubauen: Das flache Begleitmaximum erscheint. Noch bestimmt aber das H_2O-Hauptmaximum den Charakter der Streukurve.

Von etwa 9 mol/l bei *LiCl* und *LiBr* und etwa der halben Konzentrationsdichte bei *RbBr* ab überwiegen im Bild der Photometerkurven die Maxima der Salze: Die Salze bauen ihre Gitter aus und die Wassermoleküle zunehmend in diese ein.

Abschließend gibt die Tabelle II eine Übersicht über die Lage der Maxima der konzentrierten Lösungen. Infolge der natürlichen Breite der Photometerkurve durch die Kornschwankungen sowie der Ungenauigkeit, die immer in der Bestimmung derartiger verwaschener Maxima, deren „Füße" sich teilweise überdecken, liegt, beträgt die Genauigkeit etwa $\pm 1°$.

Tabelle II

Konzentrierte Lösung von	1. Maximum	2. Maximum	3. Maximum
LiBr	22°	31°	64°
LiCl	19°	32°	64°
RbBr	26° (sehr breit)	—	62°

Als Ergänzung zur Tabelle II sind noch in der Tabelle III die stärkeren Kristallreflexionen gegeben. Reflexe, die sich in der Tabelle II wiederfinden, sind unterstrichen.

Tabelle III

Kristall	1.	2.	3.	4.	5.	
LiBr H_2O	22°	31°	Mehrere schwache Linien		66°	
LiCl H_2O	20,0°	33°	47,5°	59°	69°	4 und 5 bilden zusammen das 3. Maximum der Lösung
RbBr	25,7°	36,4°	2 schwache Linien	60°	65°	4 und 5 bilden zusammen das 3. Maximum der Lösung

1) W. P. Davey schildert in der Phys. Rev. **21**, 143, 1923, wie er für ein Salz, das *LiBr* etikettiert gewesen sei, eine Gitterkonstante von 4,08 Å gefunden habe. Da das daraus errechnete spezifische Gewicht auch nicht annähernd mit dem bekannten Gewicht des *LiBr* übereinstimmte, sei dieses Salz entweder nicht *LiBr* oder nicht wasserfrei gewesen. Die innerste hier bei $LiBr \cdot H_2O$ festgestellte Interferenz entspricht einem Gitterabstand von 4,03 Å.

1) Eine Aufnahme von *LiBr* 4,9 mol/l zeigte schon das flache Begleitmaximum, sonst aber die Streukurve des H_2O, ähnlich wie die hier gezeigte Kurve von *LiCl* 5,3 mol/l.

Diese Untersuchung wurde im Max-Planck-Institut (Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik) durchgeführt.

Herrn Professor Debye und Herrn Dr. Bewilogua bin ich für ihr ständiges Interesse an dieser Arbeit, wodurch dieselbe manche Förderung erfuhr, zu besonderem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1) A. Bouwers, Verh. d. dtsch. Röntgenges. **20**, 103, 1929.
2) H. Stintzing, Erg. d. techn. Röntgenkunde III, S. 103.
3) E. Pohl, DRP. 511127 (1930), eing. 3. Juli 1927.
4) a) A. Müller, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 30, 1927.
b) A. Müller, Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 507, 1929.
c) A. Müller, Proc. Roy. Soc. (A) **132**, 646, 1931.
d) R. E. Clay, Proc. phys. Soc. **46**, 703, 1934.
5) H. Ott, Physik. Zeitschr. **27**, 589, 1926.
6) I. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929.
7) I. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **71**, 445, 1931.
8) W. Good, Helv. phys. Acta **3**, 205, 1930.
9) F. H. Waldemar Noll, Phys. Rev. **42**, 336, 1932.
10) Carl Leiß, Zeitschr. f. Phys. **61**, 663, 1930.
11) H. Ott, Zeitschr. f. Krist. **63**, 231, 1926.
12) Sterling B. Hendricks, Zeitschr. f. Krist. **66**, 297, 1928.
13) W. P. Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 15. Juni 1939)

Die Dämpfung von Kapillarwellen

Von Alfred Klemm

Bei der theoretischen Untersuchung der Kataphorese von Gasblasen[1]) hatte sich die bemerkenswerte Schlußfolgerung ergeben, daß an Flüssigkeitsoberflächen selbst bei hohem Reinheitsgrad der Flüssigkeit eine hochviskose Haut existiert, deren Viskosität zum Beispiel bei Wasser die des Inneren um etwa 4 Zehnerpotenzen übertrifft. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, in welcher Weise sich die hochviskose Haut bei der Dämpfung von Kapillarwellen bemerkbar macht.

Dabei werden wir die physikalisch plausible Vorstellung benützen, daß die dynamische Oberflächenspannung auf zwei ganz verschiedenen Wirkungen beruht, erstens auf der Viskosität der Kapillarschicht und zweitens auf der Relaxationszeit der Oberflächenspannung. Die erste Wirkung ist im selben Moment beendigt, wo die Deformation der Kapillarschicht aufhört. Die zweite Wirkung dauert nach Beendigung der Deformation noch kurze Zeit fort.

In den meisten Veröffentlichungen über die dynamische Oberflächenspannung wurde bisher nur entweder an die eine oder an die andere der beiden Wirkungen gedacht. Diesen Mangel hat auch die oben erwähnte Arbeit über die Kataphorese von Gasblasen, ein Mangel, der bei der dort betrachteten langsamen Kataphorese nicht besonders schwerwiegend sein dürfte, da der Relaxationseffekt um so mehr zurücktritt, je langsamer die Bewegungen erfolgen.

Wir betrachten eine ebene stehende Welle auf einer unendlich tiefen Flüssigkeit, deren Oberfläche im Mittel mit der x — z-Ebene eines Koordinatenkreuzes zusammenfalle. Die y-Achse zeige nach oben und die z-Achse in Richtung der Knotenlinien. Die y-Koordinate der Oberfläche heiße η und die Amplitude der Welle sei so klein, daß man in erster Näherung schreiben darf:

$$\eta = a \cos kx \cdot \sin \omega t$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} ;$$

λ = Wellenlänge, ω = Kreisfrequenz, k = Gedrängtheit, a = Amplitude.

Wenn der Welle keine Energie zugeführt wird, so nimmt die Amplitude mit der Zeit ab, weil im Flüssigkeitsinneren und in der Kapillarschicht Wärme entwickelt wird. Es gilt:

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = A + B .$$

E = Wellenenergie pro cm² der x — z-Ebene.
t = Zeit.
A = Im Flüssigkeitsinneren pro sec und cm³ vernichtete Energie.
B = In der Kapillarschicht pro sec und cm² vernichtete Energie.

Wie man durch die folgende Überlegung einsieht, kann A im Grenzfall sehr kleiner Wellenlängen gegenüber B vernachlässigt werden:

v sei die Geschwindigkeit eines Teilchens der Oberfläche und ds ein Längenelement auf der Oberfläche in Richtung v. Dann sind, wie wir später zeigen werden, die dynamische Oberflächenspannung F und die Dilatationsgeschwindigkeit $\frac{\partial v}{\partial s}$ vom selben Grad in λ. Wenn wir diese Proportionalität bezüglich λ durch das Proportionalitätszeichen ausdrücken, können wir schreiben: $F \sim \frac{\partial v}{\partial s}$. Die von der dynamischen

1) A. Klemm, Physik. Zeitschr. **39**, 783, 1938.

Oberflächenspannung an einem Flächenelement der Oberfläche pro sec und cm² geleistete Arbeit ist:

$$\frac{\partial}{\partial s}(vF) = v\frac{\partial F}{\partial s} + F\frac{\partial v}{\partial s}.$$

Der erste Anteil entspricht einer am Oberflächenelement angreifenden Kraft, die durch eine tangentiale Reibungsspannung seitens der Flüssigkeit kompensiert wird; der zweite Anteil $F\frac{\partial v}{\partial s} \sim \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)^2$ wird in Wärme verwandelt. Damit ist:

$$B \sim \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)^2.$$

Um A abzuschätzen, seien v und ds jetzt Geschwindigkeit und Wegelement im Inneren der Flüssigkeit mit derselben Richtung wie an der Oberfläche. Dann wird bei einer kontinuierlichen Abnahme der Geschwindigkeit von der Oberfläche nach der Tiefe die Deformationsgeschwindigkeit $\frac{\partial v}{\partial s}$ überall in λ vom selben Grade sein wie an der Oberfläche. Ist nun P die an einem zu ds senkrechten Flächenelement in Richtung ds wirksame Reibungsspannung, so gilt nach einem dem Hookeschen Gesetz nachgebildeten Theorem $P \sim \frac{\partial v}{\partial s}$. Die von der Reibungsspannung an einem Volumenelement der Dicke ds pro sec und cm³ geleistete Arbeit ist:

$$\frac{\partial}{\partial s}(vP) = v\frac{\partial P}{\partial s} + P\frac{\partial v}{\partial s}.$$

Der erste Anteil entspricht einer am Volumenelement angreifenden Kraft und ist daher konservativ, während der Anteil $P\frac{\partial v}{\partial s} \sim \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)^2$ keiner Volumenkraft entspricht und folglich in Wärme verwandelt wird. Um A zu erhalten, hat man über das Volumen einer 1 cm² dicken, von $y = -\infty$ bis $y = \eta$ reichenden Säule zu integrieren. Nun nimmt die Wellenbewegung von der Oberfläche nach unten um so rascher ab, je kürzer die Wellen sind. Setzen wir daher die Halbwertstiefe der Geschwindigkeit proportional zu λ an, so folgt:

$$A \sim \lambda\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)^2.$$

Wir haben damit gezeigt, daß λ in A in einer um einen Grad höheren Potenz vorkommt als in B. Daraus folgt für hinreichend kleine Wellenlängen:

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = B.$$

Diese Gleichung besagt, daß wir bei genügend kleiner Wellenlänge und genügend zäher Kapillarschicht die Reibung der Flüssigkeit nicht zu berücksichtigen brauchen. Wir können darum unter jenen Voraussetzungen auch die von der Flüssigkeit auf die Kapillarschicht ausgeübte tangentiale Reibungsspannung vernachlässigen, woraus $\frac{\partial F}{\partial s} = 0$ und für die Oberfläche $\frac{\partial}{\partial s}\frac{\partial v}{\partial s} = 0$ folgt. Die obere Gültigkeitsgrenze der beiden Gleichungen:

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = B \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial s}\frac{\partial v}{\partial s} = 0$$

liegt bei um so längeren Wellen, je größer die Zähigkeit der Kapillarschicht verglichen mit der Zähigkeit der Flüssigkeit ist.

Die Energie der Welle ist bei ebener Oberfläche rein kinetisch, andererseits besteht sie bei maximaler Oberflächenkrümmung nur aus potentieller Energie (U) der Lage im Schwerefeld und aus Oberflächenenergie (V) infolge der vergrößerten Oberfläche. Wir wollen aus den letzteren beiden Teilen die Gesamtenergie berechnen, wählen also einen Zeitpunkt, wo $\sin \omega t$ gleich eins ist. Dann ist:

$$U = \frac{1}{\lambda}\int_0^{\lambda}\int_0^{\eta} \varrho g\, y\, dy\, dx = \frac{\varrho g}{2\lambda}\int_0^{\lambda} \eta^2 dx$$

ϱ = Dichte, g = Erdbeschleunigung.

Nun ist

$$\int_0^{\lambda} (\sin kx)^2 dx = \int_0^{\lambda} (\cos kx)^2 dx = \frac{\lambda}{2},$$

also

$$U = \frac{1}{4}\varrho g a^2.$$

Zur Berechnung der Oberflächenenergie beachten wir, daß für kleine Schwingungsamplituden gilt:

$$\frac{ds}{dx} = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2} = 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2.$$

Damit ist, wenn man den zeitlich konstanten Teil der Oberflächenenergie wegläßt:

$$V = \frac{1}{2\lambda} f \int_0^{\lambda} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 dx = \frac{1}{4} f k^2 a^2;$$

f = statische Oberflächenspannung. Für die Gesamtenergie pro cm² erhalten wir den Ausdruck:

$$E = \frac{1}{4}(\varrho g + f k^2) a^2.$$

Bei hinreichend großer Oberflächenspannung und kleiner Wellenlänge kann man die Erdschwere vernachlässigen.

Die Dilatationsgeschwindigkeit $\frac{\partial v}{\partial s}$ der Oberfläche berechnet sich näherungsweise folgendermaßen:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^{\lambda}\frac{ds}{dx}\,dx = \frac{1}{2\lambda}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^{\lambda}\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 dx$$

$$= \frac{1}{4}k^2a^2\frac{\partial}{\partial t}(\sin\omega t)^2 .$$

Nun ist: $2\sin\alpha\cos\alpha = \sin 2\alpha$. Also:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = \frac{1}{4}k^2a^2\omega\sin 2\omega t .$$

Um B zu berechnen, müssen wir zunächst die dynamische Oberflächenspannung als Funktion der Dilatationsgeschwindigkeit ausdrücken. Zu diesem Zweck zerlegen wir die dynamische Oberflächenspannung F in drei Bestandteile:

1. Die statische Oberflächenspannung f.
2. Der durch die Oberflächenviskosität verursachte Beitrag α.
3. Der durch die Relaxationszeit verursachte Beitrag β.

$$F = f + \alpha + \beta .$$

Für α gilt nach Überlegungen von J. Boussinesq[1]):

$$\alpha = e\frac{\partial v}{\partial s} \qquad \text{wo} \qquad e = \int_{-\infty}^{+\infty}(\lambda_1 + \lambda_2)\,dy;$$

e = Oberflächenviskosität.

Der Beitrag β rührt davon her, daß sich die Kapillarschicht wegen der Dilatationsgeschwindigkeit nicht im Gleichgewicht befindet. Die Oberflächenspannung hängt ja von dem Zustand der Kapillarschicht ab, der durch die Polarisation, die Oberflächenkonzentration gewisser Molekül- und Ionenarten usw. gegeben ist. Wir wollen hier annehmen, die Oberflächenspannung hänge nur von einer einzigen Eigenschaft der Kapillarschicht, sagen wir von der Oberflächenkonzentration eines bestimmten Stoffes, linear ab. Dann kann man für β schreiben:

$$\beta = k'(c_0 - c).$$

c = Oberflächenkonzentration.
c_0 = Oberflächenkonzentration einer alten (normalen) Kapillarschicht.
β = Änderung der Oberflächenspannung durch die anormale Oberflächenkonzentration c.

1) l. c. Gleichung (26).

Bei konstantem Flächeninhalt der Kapillarschicht sei die Konzentrationsänderungsgeschwindigkeit proportional zur Abweichung der Konzentration von Normalwert c_0:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_1(c_0 - c).$$

k_1 ist ein Maß für die Relaxationsgeschwindigkeit. Wir nennen $\frac{1}{k_1}$ die Relaxationszeit. Wenn keine Relaxation stattfindet gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -c\frac{\partial v}{\partial s} .$$

Beide Effekte wirken zusammen und ergeben:

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c) - c\frac{\partial v}{\partial s} .$$

Mit $k'c_0 = k_2$ erhalten wir für β die lineare Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$\frac{d\beta}{dt} + \left(k_1 + \frac{\partial v}{\partial s}\right)\beta - k_2\frac{\partial v}{\partial s} = 0.$$

Wir machen nun zwecks Integration den Ansatz $\beta = uw$ und streichen im zweiten Glied $\frac{\partial v}{\partial s}$ neben k_1. Dann lautet die Differentialgleichung:

$$u\frac{dw}{dt} + w\left(\frac{du}{dt} + k_1u\right) - k_2\frac{\partial v}{\partial s} = 0 .$$

Die Klammer verschwindet, wenn:

$$u = e^{-k_1t}.$$

Dann muß w die folgende Gleichung erfüllen:

$$\frac{dw}{dt} = k_2\frac{\partial v}{\partial s}e^{k_1t}.$$

Wir integrieren die Gleichung von 0 bis t und erhalten wegen

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{\partial v}{\partial s} = -4\omega^2\frac{\partial v}{\partial s}:$$

$$w - w_{t=0} = k_2\left[\frac{1}{k_1^2 + 4\omega^2}\left(k_1\frac{\partial v}{\partial s} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial s}\right)e^{k_1t}\right]_0^t .$$

Nach Streichung der Glieder mit e^{-k_1t} ergibt sich:

$$\beta = \frac{k_2}{k_1^2 + 4\omega^2}\left(k_1\frac{\partial v}{\partial s} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial s}\right).$$

Durch Einsetzen der für α und β gefundenen Werte erhält man für die dynamische Oberflächenspannung den Ausdruck:

$$F = f + e' \frac{\partial v}{\partial s} - \frac{k_2}{k_1^2 + 4\omega^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial s}.$$

Dabei ist:

$$e' = e + \frac{k_1 k_2}{k_1^2 + 4\omega^2}.$$

Von der Oberflächenspannung wird nun an einem cm² der Oberfläche pro sec folgende Arbeit geleistet:

$$\frac{\partial}{\partial s}(vF) = F \frac{\partial v}{\partial s}.$$

Die in der Kapillarschicht im Mittel pro sec und pro cm² verrichtete Arbeit ist also:

$$B = \frac{1}{2\pi} \int_s^{2\pi} F \frac{\partial v}{\partial s} d\varphi \quad \text{wo} \quad \varphi = 2\omega t.$$

Die Glieder mit $\sin\varphi$ und $\sin\varphi\cos\varphi$ verschwinden bei der Integration über eine Periode und es bleibt:

$$B = e' \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)^2 d\varphi = \frac{1}{32} e' k^4 a^4 \omega^2.$$

Wir setzen nun die für E und B gefundenen Werte in die Beziehung $-\frac{\partial E}{\partial t} = B$ ein und erhalten mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ das Dämpfungsgesetz für stehende Kapillarwellen, deren Energie nur in der Kapillarschicht und nicht im Flüssigkeitsinneren verzehrt wird:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\pi^4 (\varrho g \lambda^2 + 4\pi^2 f)^{-1} e' \omega^2 \lambda^{-2} a^3, \qquad (1)$$

wo

$$e' = e + \frac{k_1 k' c_0}{k_1^2 + 4\omega^2}.$$

Für stehende und auch für fortschreitende Wellen, bei denen die Energie nur im Flüssigkeitsinneren und nicht in der Kapillarschicht verzehrt wird, lautet das Dämpfungsgesetz[1]):

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -4\pi (\varrho g \lambda^2 + 4\pi^2 f)^{-1} \mu \omega^2 \lambda a. \qquad (2)$$

1) Siehe H. Lamb, Hydrodynamics, 1924, Art. 348.

Wir rekapitulieren: ω = Kreisfrequenz, λ = Wellenlänge, a = Amplitude, t = Zeit, f = statische Oberflächenspannung, μ = innere Reibung, e = Oberflächenviskosität, F = dynamische Oberflächenspannung, c = Oberflächenkonzentration, c_0 = normale Oberflächenkonzentration, $\frac{1}{k_1}$ = Relaxationszeit der Oberflächenspannung, ϱ = Dichte, g = Erdbeschleunigung.

$$k' = -\frac{\partial F}{\partial c}.$$

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Bei sehr kurzen stehenden Wellen wird die Dämpfung in erster Linie durch die Viskosität der Kapillarschicht und durch die Relaxationszeit der Oberflächenspannung hervorgerufen. In diesem Wellenbereich, der eine langwellige Grenze λ_1 besitzt, gilt die Gleichung (1).

Im Bereich sehr kurzer Wellen ist die Dämpfung bei fortschreitenden Wellen wesentlich geringer als bei stehenden, weil die Kapillarschicht bei fortschreitenden Wellen den Dilatationen auszuweichen vermag, bei stehenden dagegen nicht.

Bei sehr langen Wellen beruht die Dämpfung allein auf der inneren Reibung der Flüssigkeit. In diesem Wellenbereich, der eine kurzwellige Grenze λ_2 besitzt, gilt für stehende und auch für fortschreitende Wellen das bekannte Dämpfungsgesetz Gleichung (2).

In dem Wellenbereich zwischen λ_1 und λ_2 wirken sowohl die innere Reibung als auch die Kapillarschicht dämpfend. Für dieses Gebiet besitzen wir noch kein Dämpfungsgesetz. Das Gebiet macht sich aber bereits durch die Merkwürdigkeit bemerkbar, daß stehende Wellen stärker gedämpft sind als fortschreitende.

Die Messungen können z. B. mit einer Versuchsanordnung erfolgen, die der von H. Pfund[1]) beschriebenen ähnlich ist. Zur Erregung der Wellen dient dabei die elektrostatische Wirkung hochgespannter Wechselströme.

Herrn Professor P. Debye bin ich für eine die Arbeit anregende Diskussion zu großem Dank verpflichtet.

1) Siehe H. Pfund, Photographierte Kapillarwellen. Phys. Rev. **32**, 324, 1911.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie

(Eingegangen 22. April 1929)

Über die optische Durchlässigkeit des Selens im Zusammenhang mit der lichtelektrischen Leitung

Von G. Mönch

Die Lage der unscharfen Absorptionskante der durchsichtigen Selenmodifikation sowie ihre Temperaturabhängigkeit wird spektrographisch bestimmt. Aus der annähernden Gleichheit der Verschiebung der Durchlässigkeitsgrenze des roten Selens und der von Elliott am grauen Selen beobachteten Verschiebung des lichtelektrischen Maximums mit der Temperatur sowie der gleichen Lage des lichtelektrischen Maximums für beide Modifikationen bei Zimmertemperatur wird geschlossen, daß die lichtelektrischen Eigenschaften des grauen Selens auf den in ihm eingeschlossenen Spuren des roten Selens beruhen.

Selen nimmt nach dem Schmelzen je nach der Wärmebehandlung die durchsichtige, isolierende Modifikation Selen II oder die graue, metallische und gut leitende Form Selen III an[1]).

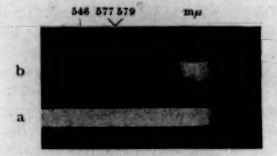


Fig. 1. Aufnahme der Absorptionskante des roten Selens bei Zimmertemperatur mit überlagertem Quecksilberspektrum; a) das zur Aufnahme benutzte ungefilterte, b) das durch Selen gefilterte Kontinuum.

Zu den hier wiedergegebenen Beobachtungen über das optische Verhalten des roten, glasigen Selens wurden dünne, zwischen Glasplatten gepreßte Schichten benutzt[2]). Sie waren stark lichtdurchlässig und glasklar. Als Filter vor den mit einer Wolframbandlampe beleuchteten Spektrographenspalt gesetzt, ließ sich die optische Durchlässigkeit durch Spektrogramme (vgl. das Beispiel in Fig. 1) festhalten.

Wie ein Vergleich mit den früheren Aufnahmen[3]) zeigt, hat das rote Selen keine ausgeprägte Absorptionskante wie etwa das Kupferoxydul. Es beginnt nach den Spektrogrammen für Zimmertemperatur bei etwa 640 mμ ein Anstieg der Durchlässigkeit, dessen Beginn bei den photographischen Aufnahmen stark von der Belichtungszeit (bei gleich heller Lichtquelle) abhängt und sich linear mit dem Logarithmus der

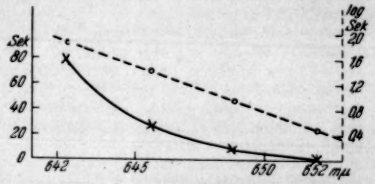


Fig. 2. Die Lage der „Absorptionskante" (Durchlässigkeitsbeginn) nach Auswertung von Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit, aber gleicher Belichtungsintensität.

Belichtungszeit verschiebt (vgl. Fig. 2). Die Lage der hier unscharfen Kante ist temperaturbedingt. Entsprechend dem Verhalten des Kupferoxyduls[1]) verschiebt sie sich mit fallender Temperatur nach dem Violetten in einem Maße, wie es die Fig. 3 wiedergibt.

Das rote Selen (II) zeigt nach den Beobachtungen von Gudden und Pohl[2]) ein lichtelektrisches Maximum bei 700 mμ. Die von ihnen benutzten Kristalle waren bei 610 mμ noch gerade, bei 740 mμ stark lichtdurchlässig (Zimmertemperatur). Das graue Selen (III) hat nach Elliott[3]) gleichfalls ein Maximum der lichtelektrischen Leitung bei 700 mμ, das sich bei einem Übergang zu tieferen Temperaturen um den aus Fig. 3 zu entnehmenden Betrag verschiebt. Die Verlagerung des Maximums (für Selen III) ist ungefähr gleich groß der Verschiebung der Durchlässigkeitsgrenze für Selen II,

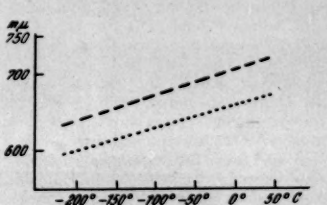


Fig. 3. Lage der Durchlässigkeitsgrenze (·····) des roten Selens (eigene Messungen) und des Maximums der lichtelektrischen Leitung (-----) des grauen Selens (nach Elliott) im Temperaturbereich von − 200 bis + 50° C.

1) Vgl. Ch. Ries, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik, Berlin 1908; Ders.: Das Selen, Diessen vor München 1918; G. P. Barnard, The Selenium Cell, its Properties and Applications, London 1930.

2) Herstellung: Zwei Glasplatten werden so hoch erhitzt, bis das zwischengelegte Selen schmilzt, darauf beide Platten zusammengepreßt und schnell abgekühlt.

3) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **78**, 728, 1932.

1) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **78**, 728, 1932.

2) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **35**, 243, 1926.

3) D. S. Elliott, Phys. Rev. **5**, 53, 1915; vgl. auch Ries, Zeitschr. f. Feinmech. **26**, 25, 34, 1918.

wie aus der Gegenüberstellung in Fig. 3 hervorgeht. In Anbetracht der Verwaschenheit der „Absorptionskante" und sonstiger Meßungenauigkeiten ist keine bessere Übereinstimmung zu erwarten. Es liegt deswegen nahe, die am grauen Selen beobachteten lichtelektrischen Eigenschaften den Spuren des im Selen III enthaltenen Selen II zuzusprechen. Diese Deutung erscheint um so mehr berechtigt, als die Herstellungsart der Selenzellen erwarten läßt, daß beide Modifikationen kaum ohne Zusätze der anderen vorkommen.

Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für ihre großzügige Unterstützung.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1939.

(Eingegangen 2. Juni 1939)

Registrierungen gekoppelter Höhenstrahlen[1]

Von Werner Kolhörster

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

Seit Dezember 1938 werden im Institut für Höhenstrahlenforschung in Berlin-Dahlem Registrierungen der gekoppelten Höhenstrahlen oder großen Luftschauer laufend durchgeführt. Hierzu dient eine Dreifachkoinzidenzanordnung von Zählrohren der Abmessung 90 · 5 cm², die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit der Seitenlänge 5 m in Richtung der Mittellinie mit ihren Achsen etwa 1 m unter der Decke des Registrierraumes horizontal aufgehängt sind. Diese Decke besitzt ein Wasseräquivalent von 7,4 cm, entsprechend 0,54 cm *Hg*. Die Koinzidenzen werden mit einem Dreifachverstärker nach Rossi ausgesiebt und über ein hochempfindliches Relais auf Telephongesprächszähler übertragen, deren Stellung von Stunde zu Stunde photographiert wird. Das Auflösungsvermögen der Anordnung ist besser als 10^{-5} sec, so daß die Zahl der zufälligen Koinzidenzen unter 1 Promille der gemessenen Koinzidenzen liegt, also unberücksichtigt bleiben konnte. Die geringe Intensität der Strahlen machte lang dauernde Registrierungen erforderlich. Insgesamt wurden 20092 Koinzidenzen über die Beobachtungszeit gezählt oder durchschnittlich etwa 126 im Tagesmittel bzw. rund 6 je Stunde. Es wurden daher Dreistundenmittel über die Sonnenrotationen Nr. 1446–1452 nach MEZ gebildet und unkorrigiert auf Luftdruck, Lufttemperatur und Luftdichte verwendet. Die entsprechenden Werte der Bodentemperatur wurden den Registrierungen der Station Berlin-Dahlem[1]) entnommen; die Luftdruckwerte lieferte der Institutsbarograph. Die Luftdichte wurde nach Kohlrausch aus Luftdruck und Bodenlufttemperatur ohne Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit berechnet.

In Fig. 1 ist der Tagesverlauf der Rotationen 1446–1452 derart eingetragen, daß nur der der ersten Rotation 1446 einzeln gezeichnet wurde, während die übrigen die Summen aus zwei bis sieben Rotationen darstellen. Mit anwachsendem Material wird der zunächst ganz ausdruckslose Verlauf immer ausgeprägter, schließlich ergibt die Summation sämtlicher Rotationen eine Kurve nach MEZ, die ein Maximum um die Mittagszeit und ein zweites immer wieder auftretendes Maximum zwischen 18 und 21 Uhr MEZ aufweist. Ein Gang der Intensität mit der Sonnenzeit scheint also mehr und mehr hervorzutreten. Dies spricht für einen reellen Gang, wenn auch die Schwankungen im Tagesverlauf (bis ± 3,75 Proz.) den statistischen Fehler der einzelnen 3^h-Mittel (± 2 Proz.) bisher nur um rund das Zweifache übertreffen. Doch hat dies Kriterium für einen Kurvenverlauf, also für eine größere Zahl aufeinanderfolgender Punkte, wohl nicht die Bedeutung wie für Einzelwerte. Jedenfalls liefert eine Ordnung der 3^h-Mittel aus den Rotationen nach Sternzeit die in Fig. 1 ebenfalls eingezeichnete Sternzeitskurve. Diese zeigt ein ganz anderes Aussehen; man erkennt, daß die MEZ-Maxima bei sternzeitlicher Verschiebung den Bereich der Kurve in dem in Betracht kommenden Zeitraum erhöhen und gleichzeitig die Schwankungen ausgleichen. Nach alledem kann wohl zunächst von einem sonnenzeitlichen Tagesgang der Intensität der gekoppelten Höhenstrahlen gesprochen werden.

In Fig. 2 ist dieser Tagesverlauf nach MEZ mit den über die Beobachtungszeit gemittelten 3^h-Werten des Drucks, der Temperatur und der Dichte der Luft am Boden gezeichnet.

Die Luftdruckschwankungen heben sich, wie man sieht, schon in diesen Halbjahresmitteln so weitgehend auf, daß der mittlere Luftdruck nur noch 0,4 mm größte Schwankung am Tage aufweist, also als konstant zu betrachten ist. Die Untersuchung des Tagesverlaufs hat mithin die Bedeutung, daß hier die Beziehung zur Temperatur bzw. Luftdichte unbeeinflußt vom Luftdruck ermittelt werden kann.

1) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 17. und 18. Juni 1939 in Halle a. d. S.

1) Für die Überlassung des Registriermaterials sei auch hier dem Reichsamt für Wetterdienst gedankt.

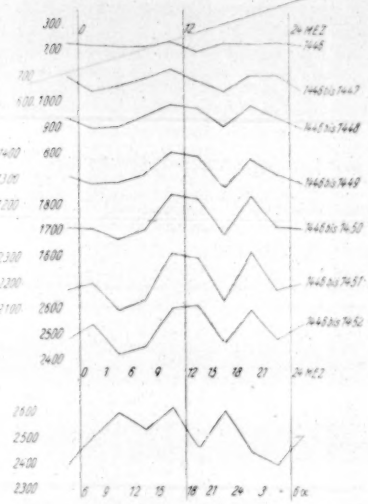


Fig. 1. Tagesverlauf der Dreistundenmittel der Schauer über die Rotationen 1446–1452 (4. Dezember 1938 bis 3. Juni 1939).

Mit der mittleren Bodentemperatur, die zwischen 6,6 und 2,7° C schwankt, scheint die Intensität der Schauer weitgehend gleichsinnig zu verlaufen, bis auf das Maximum zwischen 18 und 21 Uhr. Sollte sich dies weiterhin zeigen, so könnte hier eine vom Temperaturgang unabhängige Wirkung vorliegen.

Die Dichtekurve muß bei dem nahezu konstanten Luftdruck natürlich entgegengesetzt zur Temperaturkurve sein. Die Korrelationen der 3^h-Werte der Schauerintensität mit denen der Temperatur sowie Dichte ergeben in der Tat Koeffizienten entgegengesetzten Vorzeichens und nahezu gleicher Größe, $r_T = +0{,}53$ und $r_D = -0{,}54$, mit den sehr hohen Effekten $TE = +1{,}04$ Proz./° C beziehungsweise DE von $-0{,}238$ Proz./10^{-6} g Dichteänderung.

Die starke Abhängigkeit der Intensität der Schauer vom Tagesverlauf der Temperatur zeigt, ebenso wie ihre Absorption in Blei[1]), daß sie im wesentlichen in den Schichten vorkommen, welche den Tagesgang der Temperatur noch mitmachen, also in den ersten Höhenkilometern.

Die Korrelation der Tagesmittel der Intensität mit denen des Druckes, der Temperatur und der Dichte der Luft am Boden liefert die weiteren, in der Tabelle angeführten Werte. Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Korrelationen der Tageswerte der ungefilterten Vertikalstrahlung in die Tabelle eingesetzt worden, die von der Doppelzweifachkoinzidenzapparatur zu gleicher Zeit gewonnen wurden.

	Luftdruck r_L LE	Temperatur r_T TE	Dichte r_D DE
Schauer 3^h-Werte		$+0{,}53$ $+1{,}04$ Proz.	$-0{,}54$ $-0{,}238$ Proz.
Schauer Tag.-Wte.	$-0{,}37$ $-7{,}7$ Proz.	$-0{,}31$ $-0{,}66$ Proz.	$+0{,}17$ $+0{,}055$ Proz.
Vertikalstr. Tag.-Wte.	$-0{,}79$ $-2{,}90$ Proz.	$-0{,}36$ $-0{,}21$ Proz.	

Was zunächst das Verhalten der Bodentemperatur zu den Tageswerten der Schauer und Vertikalstrahlen betrifft, so zeigt sich gegenüber den 3^h-Werten der Schauer nunmehr entgegengesetzter Verlauf. Die Koeffizienten sind negativ und sowohl für Schauer wie Vertikalstrahlen nahezu einander gleich, $-0{,}31$ bzw. $-0{,}36$. Der Effekt ist aber dreimal so groß für Schauer als für Vertikalstrahlen.

Luftdichtekoeffizient und -effekt verhalten sich auch hier entgegengesetzt wie bei der Temperatur. Jedoch ist die Korrelation bei Vertikal-

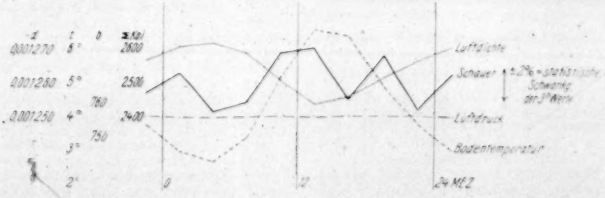


Fig. 2. Tagesverlauf der Dreistundenmittel der Schauer, des Luftdrucks, der Temperatur und der Luftdichte am Erdboden über die Rotationen 1446–1452 (4. Dezember 1938 bis 3. Juni 1939).

1) P. Auger und R. Maze, C. R. **207**, 228, 1938; W. Kolhörster, I. Matthes und E. Weber, Naturwiss. **26**, 576, 1938.

strahlen zu gering und daher bedeutungslos, während sie bei den Tageswerten noch eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Jedenfalls ergibt sich bei diesen das entgegengesetzte Verhalten zur Temperatur.

Beim Luftdruck treten insofern ähnliche Verhältnisse wie bei der Temperatur auf, als für Schauer der Effekt wieder rund dreimal größer als für Vertikalstrahlen ausfällt und die Koeffizienten nahezu gleich sind mit Ausnahme des Luftdruckkoeffizienten für Vertikalstrahlen, der wohl schon wegen der größeren Meßgenauigkeit mehr als doppelt so hoch ist.

Im großen und ganzen verhalten sich also Vertikalstrahlen und Schauer nach den Tagesmitteln gegenüber Druck und Temperatur qualitativ gleich. Quantitativ reagieren aber die Schauer etwa dreimal empfindlicher als Vertikalstrahlen. Einen weiteren, und zwar grundlegenden Unterschied zeigen die Schauer-3^h-Werte gegenüber ihrem Tagesmittel in bezug auf Temperaturabhängigkeit. Wegen der Konstanz des Luftdrucks im Tagesverlauf ergibt der Temperatureffekt der 3^h-Mittel vorwiegend die Wirkung der Lufttemperatur bzw. Dichte auf die Schauer, und da der Tagesgang gerade noch bis zu den Schichten, in welchen die Schauer vorkommen, auftritt, so sind sowohl der Koeffizient wie der Effekt sehr ausgeprägt und sehr hoch. Der Koeffizient von 1 Proz. je Grad Celsius ist fünfmal größer als bei Vertikalstrahlen. Bei diesen deutet man den Temperatureffekt als Abstandseffekt durch Temperaturüberwölbung der Luftschichten, in welchen die Mesotronen entstehen; er hat demnach negative Korrelation. Bei den Schauern ist dagegen der Koeffizient positiv und kann somit nicht als Abstandseffekt, wohl aber als Absorptionseffekt angesprochen werden. Die verhältnismäßig starke Temperatur- bzw. Dichteabhängigkeit läßt auf Strahlen geringer Energie in den Schauern schließen, so daß es sich vielleicht um Zerfallsprodukte der Mesotronen in den bodennahen Luftschichten handelt. Hierfür spricht das Verhalten des Absorptionskoeffizienten in den ersten Höhenkilometern, in welchen Suckstorff[1]) und Juilfs[2]) eine starke Zunahme des Absorptionskoeffizienten gegenüber den Bodenwerten nachgewiesen haben.

1) G. A. Suckstorff, Diss. Berlin 1933.
2) J. Juilfs, Diss. Berlin 1938.

Berlin, im Juni 1939.

(Eingegangen 4. Juli 1939)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Blätter für Geschichte der Technik. Herausgegeben vom Österreichischen Forschungsinstitut für Geschichte der Technik in Wien.

4. Heft. Schriftleitung: L. Erhard. Gr.-8°. V und 80 S. Mit 38 Textabbildungen. Wien 1938. Julius Springer. Geh. RM 4.—.

5. Heft. Schriftleitung: K. Holey. Gr.-8°. VII und 140 S. Mit 92 Abbildungen. Wien 1938. Julius Springer. Geh. RM 6.—.

Wieder zwei interessante und inhaltsreiche Hefte der hier schon öfter besprochenen österreichischen Blätter für Geschichte der Technik. Das besonders reiche 5. Heft ist dem Schöpfer des Technischen Museums für Industrie und Gewerbe in Wien und Begründer der vorliegenden Blätter, Ludwig Erhard, zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

Den Physiker interessieren aus dem 4. Heft besonders ein Aufsatz über Österreichs Anteil an der Entwicklung des Lichtbildwesens von J. Daimer und eine technische Biographie August Musgers (verfaßt von P. v. Schrott), der durch seine grundlegende Erfindung des Spiegelausgleichs das Problem der Zeitlupe gelöst hat.

Das 5. Heft enthält an größeren Aufsätzen zunächst einen von v. Kurzel-Runtscheiner über die Meister der Kunstmechanik, Ludwig Knaus und Friedrich v. Knaus, die als Hersteller von Kunstuhren mit reichstem Mechanismus und von Schreibapparaten berühmt wurden, welche die schreibende menschliche Hand nachahmten. Mit der Physik war Friedrich v. Knaus als Inspektor des Physikalischen Kabinetts des österreichischen Kaiserhauses unter Maria Theresia verbunden. An Biographien enthält das 5. Heft weiter eine von Josef Werndl, dem Erfinder des Werndl-Gewehrs und Begründer der österreichischen Waffenfabriks-AG. Steyr, verfaßt von V. Schützenhofer. Aus dem Inhalt dieses Heftes sei noch ein Aufsatz über die „Ahnenreihe der österreichischen Kraftwagen" genannt.

Diese Beispiele mögen genügen, zu zeigen, daß auch in den beiden neuen Heften der historisch-technisch interessierte Physiker auf seine Rechnung kommt. L. Schiller

P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Sammlung Vieweg Heft 114. 8°. 140 Seiten. Braunschweig 1938. Vieweg & Sohn. RM 8.80.

„Die ‚Sammlung Vieweg' hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, ... weiteren Kreisen bekannt zu machen ..." Im Sinne dieser Aufgabe kann man es begrüßen, daß der Verfasser des Büchleins „Elektrische Isolierstoffe" seine zahlreichen Arbeiten über dieses Thema in Form einer kleinen Monographie zusammengestellt hat und dabei auf Grund seiner eigenen theoretischen Anschauungen nachzuweisen versucht, „daß sich in der Tat alle Eigenschaften der Isolierstoffe auf eine einzige Grunderscheinung zurückführen lassen". Die vom Verfasser entwickelte Theorie, die den festen Isolierstoff als ein Diaphragma auffaßt, dessen elektrisches und dielektrisches Verhalten durch die an den Wänden der Diaphragmakanäle adsorbierten „Haftionen" und die freier beweglichen „Gleitionen" bestimmt ist, wird insbesondere angewandt auf die durch eine allgemeine molekulare Theorie schwer erfaßbaren Erscheinungen der Raumladungen, des elektrischen Rückstandes und des Ionendurchschlags. Der Dipoltheorie und ebenfalls der Inhomogenitätentheorie mißt der Verfasser für die technischen Isolierstoffe nur untergeordnete Bedeutung zu, und es werden die Leistungen dieser Theorien nur ganz kurz gestreift. Der Versuch, die Vielfalt der Erscheinungen von dem einen Gesichtspunkt zu überblicken, wird den technischen Physiker, der sich mit den Fragen der Isolierstoffe beschäftigt, interessieren, auch wenn er sich die Theorie des Verfassers nicht zu eigen macht, und zu weiterer Vertiefung in die schwierigen Probleme anregen. Eine erschöpfende Auseinandersetzung mit anderen theoretischen Gesichtspunkten bleibt der Diskussion, die außerhalb des Rahmens der Monographie liegt, vorbehalten.

Inhaltlich ist das Büchlein gegliedert in einen ersten Teil: „Allgemeine kolloidphysikalische Grundlagen", und in einen zweiten speziellen Teil: „Untersuchungen an Isolierstoffen", mit den Kapiteln: A. Raumladungen und Spannungsverteilung; B. Unmittelbarer Nachweis von Raumladungen, Elektretverhalten der Stoffe; C. Rückstandserscheinungen; D. Dielektrische Verluste; E. Ionendurchschlag. E. Fischer

---

A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik. 2., vollkommen neu bearbeitete Auflage. I. Bd. Die korpuskularen Bausteine der Materie (unter Mitwirkung von E. Bartholomé, G. Joos, K. Schäfer, F. Sauter). Gr.-8°. XIX und 717 S. Mit 233 Fig. Leipzig 1938. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Brosch. RM 38.—, geb. RM 40.—.

Das Lehrbuch, das als erstes den bekannten programmatischen Titel führte, kommt nun in zweiter Auflage als vollkommen neues Werk heraus, großenteils Ergebnis einer Gemeinschaftsarbeit, in der mit sichtlichem Erfolg geschlossene Form und wohlausgewogene Darstellung angestrebt wurde. Der Aufbau des Inhalts schreitet planmäßig von den allgemeinen Grundlagen zu deren Anwendungen auf die Bausteine der Stoffwelt fort. So beschreibt im ersten allgemeinen Teil — nach kurzer geschichtlicher Einleitung — das I. Kapitel (S. 12 bis 64) die experimentellen Methoden zur Ermittlung der Eigenschaften einzelner Korpuskeln. Kapitel II (S. 65—90) bespricht wichtige unmittelbare Ergebnisse allgemeiner Natur (grundlegende Konstanten, Isotopie, Trägheit der Energie). In Kapitel III (S. 91—235) wird ein besonders umsichtig aufgebauter Überblick über die Eigenschaften der Korpuskeln vom Standpunkt der Wellenmechanik aus gegeben. Dieser Abschnitt gehört zweifellos zu den besten Formulierungen, die als planvolle Einführung in die Gedankengänge der Wellenmechanik überhaupt vorliegen. — Der zweite Teil wendet nun die allgemeinen Grundlagen auf Atome und Moleküle an; seine Gliederung folgt insofern der geschichtlichen Entwicklung, als in Kapitel IV (S. 236 bis 363) zunächst die Theorie der Atome als Elektronensysteme entwickelt wird, deren Bestätigung an licht- und röntgenoptischen sowie magnetischen Erfahrungen ausführlich besprochen wird. In Kapitel V (S. 364—615) folgt die Lehre von den Molekeln, beginnend mit wichtigen Ausführungen über die Kräfte zwischen Atomen und Molekülen und über die inneren Molekülbewegungen; die Bestimmung von Moleküleigenschaften umfaßt die Spektren, das Verhalten der Molekeln gegen Licht und gegen elektrische Felder sowie die magnetischen Eigenschaften; schließlich folgt ein kurzer Überblick über die räumliche Konfiguration der Molekeln. Am Schluß des Bandes behandelt Kapitel VI (S. 618—687) die Atomkerne, hauptsächlich die Kernumwandlungen. — Selbstverständlich gibt es sowohl für den mehr von der Physik wie auch für den aus der Chemie herkommenden Leser für manche Teilgebiete sehr brauchbare besondere Darstellungen, Monographien u. ä. Dort ist aber bei allen sonstigen Vorzügen meist zu wenig Raum für die Verknüpfung des Stoffes mit dem Gesamtgebiet der modernen Lehre vom Aufbau der Atome und Moleküle. Gerade für die Erkenntnis, in welcher Weise die allgemeinen Grundlagen der neueren Ansichten für das Verständnis der verschiedensten Eigenschaften und Erscheinungen der Stoffe maßgebend sind und wie sich das ganze Gebäude dieser Erkenntnisse gegenseitig bedingt und stützt, ist eine solche systematisch aufgebaute lehrhafte Darstellung unentbehrlich, für die man in weiten Kreisen dem unermüdlichen Verfasser dankbar sein wird. L. Ebert

---

O. Haupt unter Mitarbeit von G. Aumann, Differential- und Integralrechnung. Unter besonderer Berücksichtigung neuerer Ergebnisse (Göschens Lehrbücherei, Band 24/26). Gr.-8°. Berlin 1938. Walter de Gruyter & Co.

I. Band: Einführung in die reelle Analysis. 196 S. Mit 2 Fig. Geb. RM 11.20.

II. Band: Differentialrechnung. 168 S. Mit 1 Fig. Geb. RM 9.80.

III. Band: Integralrechnung. 183 S. Geb. RM 10.60.

Die vorliegende Neuerscheinung erhebt — sowohl durch ihren Titel als auch durch eine ausdrückliche diesbezügliche Bemerkung in ihrem Vorwort — den Anspruch, ein für den Anfänger brauchbares Lehrbuch der reellen Analysis zu sein.

Sie darf und soll daher vor allem als eine einführende Darstellung gewertet werden, was mich leider zu einer entschieden ablehnenden Beurteilung zwingt. Gewiß kann der erstaunlich umfangreiche, auf knapp 550 Seiten dargebotene Stoff dem Kenner viel Freude machen; ein Lehrbuch der Analysis aber hat allein auf den unvorbereiteten Leser Rücksicht zu nehmen, dessen Einstellung zum Gegenstand erst geweckt und durch ein allmählich zu vertiefendes Verständnis für mathematisches Denken bestimmend beeinflußt werden muß. Diese Forderung wird hier in so ungewöhnlich hohem Maße außer acht gelassen, daß fast mit Sicherheit eine abschreckende Wirkung auf diejenigen vorauszusehen ist, die irgendeinen der drei Bände im Vertrauen auf seine Bezeichnung zur Hand nehmen. Nach einer Änderung des Titels, die allerdings immer noch mit einer sorgfältigen Revision des Textes zu verbinden wäre, dürften alle, die es in Wahrheit angeht, den Verfassern für ihre mühevolle Arbeit und dem Verlag für die ebenso wohlfeile wie würdige Herausgabe des Werkes aufrichtigen Dank wissen. Harry Schmidt

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. V. Bd. Grenzflächenerscheinungen an Mischungen. Chemische Kinetik. Elektrolyse. Aufbau der Materie. Photochemie. Gr.-8°. XX und 989 S. Mit 118 Tab. und 571 Abb. 1. u. 2. Aufl. Stuttgart 1937. Ferd. Enke. Brosch. RM 95.—.

Das erste Viertel dieses das Gesamtwerk abschließenden Bandes enthält die drei oben zuerst genannten Gebiete als letzte der eigentlichen klassischen physikalischen Chemie. Gegenüber dem auf mehrere Bände erstreckten Umfang der Gleichgewichtslehre kommt daher zweifellos die Kinetik am meisten zu kurz; hierzu kommt noch, daß manche wichtige Gebiete der neueren homogenen und heterogenen Kinetik die Kenntnis dessen voraussetzen, was erst in dem späteren Abschnitt „Aufbau der Materie" geboten wird, so daß man etwa die „Kettenreaktionen" erst in der Photochemie, und nur das eine Beispiel der Chlorknallgaskette, in Kleindruck, kurz erwähnt findet, während man wegen Explosionen und Flammen überhaupt nur auf eine 1926 geschriebene Zusammenfassung von Eucken verwiesen wird. Hier sind wirkliche Lücken, die ein Lehrbuch monumentalen Umfangs nicht zeigen dürfte. — Der Abschnitt: Aufbau der Materie, legt die Bohrsche Theorie zugrunde, behandelt zunächst die Atomspektren und Atomkerne; beim Molekülbau bespricht der Verfasser die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Moleküle, die Molekülspektren, schließlich die Atom- und Molekülkräfte. Ein eigener Abschnitt ist dem Kristallbau gewidmet. Die Photochemie wird durch die allgemeine Lehre der Strahlungsemission vorbereitet, dann als Teil der Lehre der Strahlungsabsorption kurz skizziert. — Im ganzen scheint die bei diesen kürzeren Kapiteln notwendig schärfere Auswahl des Wesentlichen nicht so gut geglückt wie in den früheren Teilen. Das Gesamtwerk hat viele verdienstvolle Züge und wird für manche Zwecke sich auch in längerer Frist als brauchbar erweisen, da der Verfasser in manchen Gebieten — erklärlicherweise in solchen, die er aus eigener Förderung kennt — mit sicherem Griff dauernd gesicherte Ergebnisse und Beispiele in klarer und ausführlicher Weise darzustellen verstanden hat. Der Schwerpunkt liegt dabei zweifellos in der Gleichgewichtslehre, die sich zur Zeit wohl an keiner anderen Stelle so ausführlich mit so vielen Beispielen belegt dargestellt findet.

L. Ebert

V. Volterra, Conférences sur quelques questions de Mécanique et de Physique mathématique. I. Rotation des corps dans lesquels existent des mouvements internes. 8° (25—16). 84 S. mit 6 Fig. Paris 1939. Gauthier-Villars. (Collection de Physique Mathématique Bd. IV.) Brosch. Fr. 40.—.

Das vorliegende Werk ist der erste Band einer Serie von Monographien des Verfassers über ausgewählte Fragen der Mechanik. Er bringt eine zusammenfassende Darstellung mehrerer Vorträge und Arbeiten des Verfassers über die Rotationsbewegung von starren Körpern, welche durch eine innere Bewegung gestört werden; wobei sich Verfasser auf solche Fälle beschränkt, bei denen durch diese innere Bewegung die Massenverteilung und damit die Trägheitsmomente nicht geändert werden. Verschiedene Beispiele, im besonderen die Störung der Erdrotation durch solche innere Bewegung, erläutern den an sich recht verwickelten Formalismus. Das Buch wird in Fachkreisen sicher lebhaftes Interesse finden. F. Sauter

NACHRICHTEN

Dozenturen: Dr.-Ing. habil. Friedrich Kirschstein in Berlin-Wilmersdorf an der Technischen Hochschule Berlin für Fernsehen, Dr. Hans Fromherz (bisher an der Universität München) für physikalische Chemie an der Universität Heidelberg.

Ernannt: Der Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft Professor Dr. Rudolf Mentzel zum Leiter des Amtes für Wissenschaft im Reichserziehungsministerium in Berlin, der Generalbevollmächtigte für Sonderfragen der chemischen Erzeugung Dr. Carl Krauch zum Honorarprofessor an der Universität Berlin, der Dozent an der Universität Königsberg Dr. Fritz Sauter zum ord. Professor für theoretische Physik ebendaselbst.

Ehrungen: Anläßlich der 50-Jahrfeier der Universität Sofia im Mai 1939 wurden die Professoren der Physik: Dr. P. Debye, Berlin, Dr. R. W. Pohl, Göttingen, Dr. P. Langevin, Paris, und Dr. N. Tesla, Belgrad, sowie der Professor der Kolloidchemie Dr. W. Ostwald, Leipzig, zu Ehrendoktoren ernannt. — Die „Physical Society" London ernannte Herrn Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye zu ihrem Ehrenmitglied.

In den Ruhestand: Der ord. Professor an der Technischen Hochschule Wien für technische Elektrochemie Dr. H. Paweck.

Gestorben: Der frühere Vorstand des Chemischen Laboratoriums der Polizeidirektion Straßburg Dr. C. Amthor, der frühere ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Darmstadt Geheimer Hofrat Dr. Hermann Wiener.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. II. Vj. 1939. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany